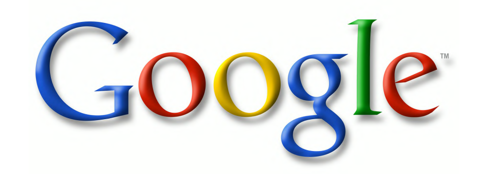
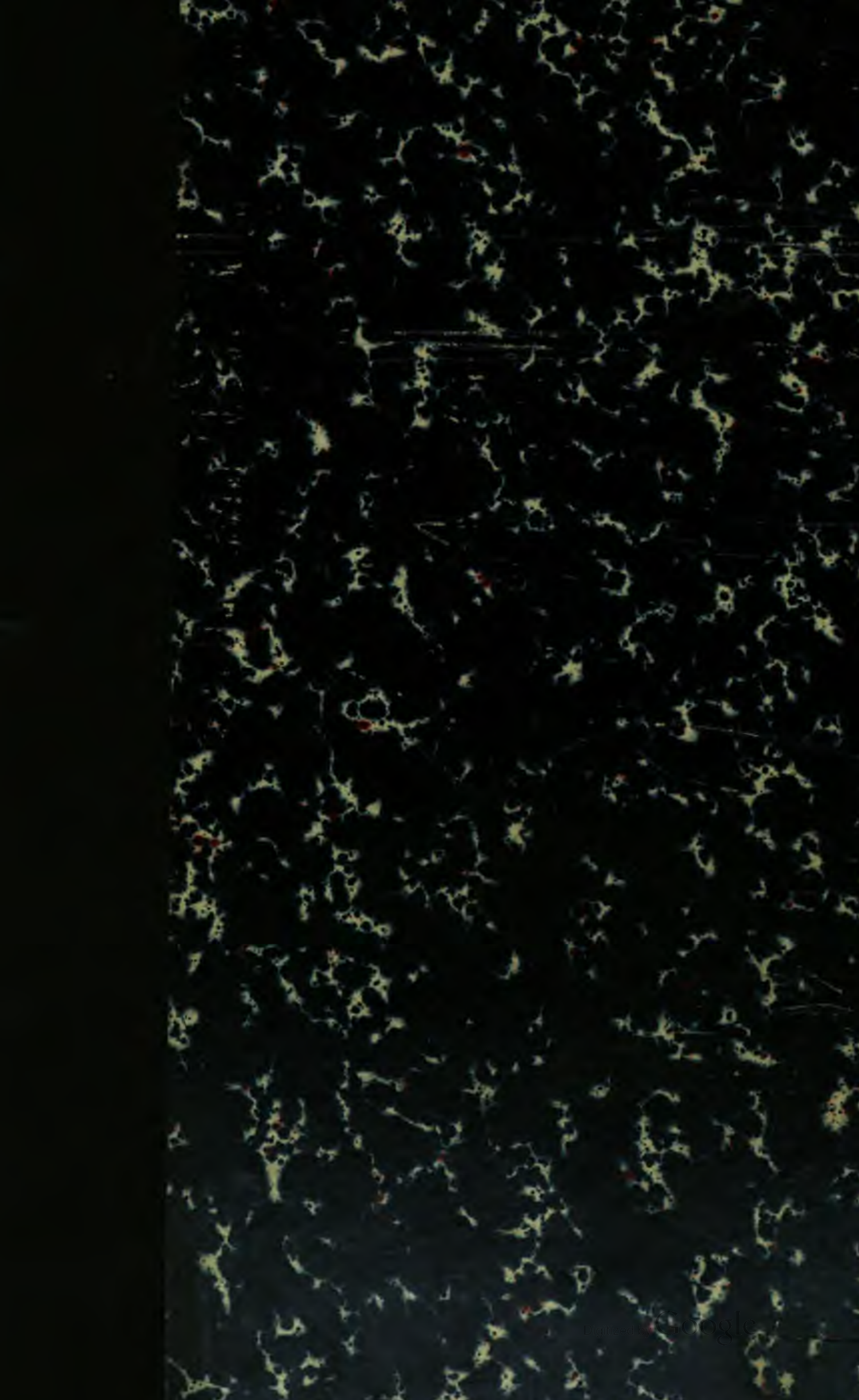






HARVARD UNIVERSITY.



LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTZEHNTER BAND.

WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CX. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1901. — HEFT I BIS X.

(MIT 26 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

Seite

I. Sitzung vom 10. Jänner 1901: Übersicht 3
II. Sitzung vom 17. Jänner 1901: Übersicht 5
III. Sitzung vom 24. Jänner 1901: Übersicht 7
IV. Sitzung vom 7. Februar 1901: Übersicht 191
V. Sitzung vom 14. Februar 1901: Übersicht 260
VI. Sitzung vom 21. Februar 1901: Übersicht 262
VII. Sitzung vom 7. März 1901: Übersicht 265
VIII. Sitzung vom 14. März 1901: Übersicht 271
IX. Sitzung vom 21. März 1901: Übersicht 272
X. Sitzung vom 25. April 1901: Übersicht 313
XI. Sitzung vom 9. Mai 1901: Übersicht 419
XII. Sitzung vom 17. Mai 1901: Übersicht 469
XIII. Sitzung vom 23. Mai 1901: Übersicht 490
XIV. Sitzung vom 7. Juni 1901: Übersioht 601
XV. Sitzung vom 13. Juni 1901: Übersicht 603
XVI. Sitzung vom 20. Juni 1901: Übersicht 631
XVII. Sitzung vom 4. Juli 1901: Übersicht 635
XVIII. Sitzung vom 11. Juli 1901: Übersicht 638
XIX. Sitzung vom 10. October 1901: Übersicht 901
XX. Sitzung vom 17. October 1901: Übersicht 941
XXI. Sitzung vom 24. October 1901: Übersicht 1006
XXII. Sitzung vom 7. November 1901: Übersicht 1111
XXIII. Sitzung vom 14. November 1901: Übersicht 1034
XXIV. Sitzung vom 21. November 1901: Übersicht 1035
XXV. Sitzung vom 5. December 1901: Übersicht 1069
XXVI. Sitzung vom 12. December 1901: Übersicht 1118
XXVII. Sitzung vom 19. December 1901: Übersicht 1120

Arlt F., v., Zur Kenntnis der Glycose 44
Bamberger M. und *Praetorius A.*, Autoxydationsproducte des Anthragallols. (I. Mittheilung) 471
— und *Böck F.*, Über Nitroverbindungen des Anthragallols. (II. Mittheilung) 643
— — Über Nitroverbindungen des Anthragallols. (III. Mittheilung) 658

Seite

Billitzer J., Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Mittheilung: Kathodische Depolarisation. (Mit 4 Textfiguren) 1222
Biltz H. und *Preuner G.*, Über die Molekelgröße und Gasdichte des Schwefels. (Mit 6 Textfiguren) 567
Bodart A., Über Heptacetylchlormilchzucker 1013
Brezina E., Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers 249
— Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons 544
Clauser R., Zur Kenntnis der Eugenolglycolsäure 23
Cohn P., Über Chlor-*m*-Phenylendiamin. (Mit 1 Textfigur) 18
— Über neue Diphenylaminderivate 298
— Über die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol. (Mit 1 Textfigur) . 391
Cordier V., v., Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln. (Mit 3 Textfiguren) . . . 621
Emich F., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser. (Mit 1 Textfigur) 612
— Notizen über die Lackmusseide 1138
Foerg R., Über die Heptacetylchlormaltose 1054
Fortner M., Über einige Derivate der β-Kresotinsäure 771
Franke A., Über ein dem Pinakon isomeres Glycol aus Aceton . . 906
Fränkel S. und *Langstein L.*, Über die Spaltungsproducte des Eiweißes bei der Verdauung. III. Mittheilung. Über das sogenannte Amphopepton 238
— und *Kelly A.*, Beiträge zur Constitution des Chitins . . . 1147
Frey W. und *Hofmann R.*, Über die Umlagerung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin 708
Friedjung E. und *Moßler G.*, Über Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin 378
Garzarolli-Thurnlackh K., Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen. (Mit 1 Textfigur) 787
Goldschmiedt G. und *Krczmař H.*, Über die Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd 555
— — Über Condensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden 671
Götz R., Über die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol 1037
Granichstädten E. und *Werner F.*, Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Lactone 218
Hemmelmayr F., v., Über das Ononin. (I. Mittheilung) 1157
Henrich F., Über die Constitution des Mononitrosoorcins . . . 114
Herzig J. und *Pollak J.*, Über Brasilin und Hämatoxylin. (VI. Mittheilung.) Zur Kenntnis des Brasileïns 106
— und *Wenzel F.*, Über Carbonsäureester der Phloroglucine . 135
— und *Wengraf P.*, Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate 518

Seite

Herzig J. und *Wenzel F.*, Über Carbonsäureester der Phloroglucine. (II. Abhandlung) 1080
— und *Pollak J.*, Über Brasilin und Hämatoxylin. (VII. Mittheilung) 1207
Herzog R. O. und *Leiser R.*, Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze von Oxysäuren. (Vorläufige Mittheilung) . . . 267
Hildesheimer A., Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Äthoxybenzaldehyd 421
Hirschel W., Über die Alkylierung des Pyrogallols und einige Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers 1189
Hlavnička O. J., Über das Allocinchonin 91
Hönigschmid O., Über Tetrahydrobiphenylenoxyd 492
Jeiteles B., Zur Kenntnis der β-Benzoylpicolinsäure 765
Jolles A., Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper 447
— Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper. (II. Mittheilung) . 823
Kaufler F. und *Pomeranz C.*, Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper 411
— Über aromatische Polycarbylamine 912
— Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen 965
Kirpal A., Das Betaïn der Chinolinsäure. (Mit 1 Textfigur) . . . 274
Klimont J., Über die Zusammensetzung von Oleum cacao . . . 1071
Koch H. und *Zerner Th.*, Über die Condensation von Propion- und Formaldehyd 361
Kohn M., Über das Oxim des Diacetonamins und das 2,4-Diamino-2-Methylpentan 1021
Kudernatsch R., Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten . 1143
Langer F., Notiz über das Tautocinchonin 51
— Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin 57
Lederer A., Über Einwirkung von Baryumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde 438
Lieben Ad., Über die Condensation der Aldehyde 193
— Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole 1122
Löwy V. und *Winterstein F.*, Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd 344
Meyer H., Über Säurechloride der Pyridinreihe. (Mit 1 Textfigur) . 9
— Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren. (Mit 1 Textfigur) . 316
— Über Esterbildung bei Pyridinpolycarbonsäuren 508
— Neue Beobachtungen über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid 682
— Über Arecolin und Arecaïdin 1061
Michel K. und *Spitzauer K.*, Untersuchungen über die Trimethylpentanolsäure 969
— — Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd 979
Nabl A., Über Einwirkung von Hydroperoxyd 663

Seite

Nowak A. K., Über Paraldol und zähflüssiges Acetaldol. (Mit 2 Textfiguren) 1000
Pollak J., Notiz über das Cotoin 828
— und *Solomonica M.*, Über die Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers 834
Pregl F., Über die Acetylierung von löslicher Stärke 881
Roesler J., Condensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd 429
Rosinger H., Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds . 474
Schmid Th. Über die Cinchotinsulfonsäure 725
Skraup Zd. H., Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure 71
— Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen. (Ein Beitrag zur Kenntnis katalytischer Processe) 153
— und *Kremann R.*, Über Acetochlorglucose, -Galactose und -Milchzucker 288
— und *König J.*, Über die Cellobiose 843
— und *Kremann R.*, Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose 869
— und *Zwerger R.*, Über die Oxydation von α-*i*-Cinchonin . . 943
— Über einige physikalische Eigenschaften von α- und β-*i*-Cinchonin. (Mit 2 Textfiguren) 957
— Notiz über Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin 963
Smolka Al. und *Halla Ed.*, Über α- und β-Naphtylbiguanid . . . 922
Tschirne R., Über Condensationen des Isonicotinsäureesters . . 532
Wegscheider R. und *Kaufler F.*, Über die Allotropie des Phosphors 605
Wenzel F., Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens . 815
Widmar W., Über Oxycinchotin. (Mit 2 Textfiguren) 808
Zink J., Condensationen von Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon 735
— Zur Kenntnis der Naphthalaldehydsäure 818

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. I. HEFT.

JAHRGANG 1901. — JÄNNER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. Heftes Jänner 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

I. Sitzung vom 10. Jänner 1901: Übersicht 3

II. Sitzung vom 17. Jänner 1901: Übersicht 5

III. Sitzung vom 24. Jänner 1901: Übersicht 7

Meyer H., Über Säurechloride der Pyridinreihe. (Mit 1 Textfigur) . . 9

Cohn P., Über Chlor-*m*-Phenylendiamin. (Mit 1 Textfigur) 18

Clauser R., Zur Kenntnis der Eugenolglycolsäure 23

Arlt F., *v.*, Zur Kenntnis der Glycose 44

Langer F., Notiz über das Tautocinchonin 51

— Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin 57

Skraup Zd. H., Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure 71

Hlavnička O. J., Über das Allocinchonin 91

Herzig J. und *Pollak J.*, Über Brasilin und Hämatoxylin. (VI. Mittheilung.) Zur Kenntnis des Brasileïns 106

Henrich F., Über die Constitution des Mononitrosoorcins 114

Herzig J. und *Wenzel F.*, Über Carbonsäureester der Phloroglucine 135

Skraup Zd. H., Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen. (Ein Beitrag zur Kenntnis katalytischer Processe) . . 153

Preis des ganzen Heftes: 2 K 70 h = 2 Mk. 70 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1901.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung.

Das Comité des V. internationalen Physiologen-congresses in Turin übermittelt eine Einladung zu dem am 16. bis 19. September l. J. in Turin stattfindenden Congresse.

Herr Dr. Wolfgang Pauli in Wien dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Fortführung einer Reihe von Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der biologisch wichtigen Kolloide.

Herr Dr. Ludwig Unger in Wien spricht den Dank für die ihm gewährte Subvention behufs Anfertigung von Zeichnungen zu seiner Arbeit: »Beiträge zur Morphologie und Faserung des Reptiliengehirnes« aus.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt eine Arbeit von Herrn Prof. August Adler in Prag vor, betitelt: »Zur sphärischen Abbildung der Flächen und ihrer Anwendung in der darstellenden Geometrie«.

Das c. M. Herr Prof. Karl Exner in Innsbruck übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Zur Genesis der richtigen Erklärung der Scintillationserscheinungen«.

Das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter übersendet eine Abhandlung: »Studien über Wirbelbewegungen«, von Herrn Alois Indra, k. und k. Oberst.

Das w. M. Herr Hofrath F. Mertens überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Konrad Zindler in Innsbruck: »Über continuierliche Involutionsgruppen«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Lieben überreicht eine Arbeit von Herrn Dr. Paul Cohn aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien: »Über Chlor-*m*-Phenylendiamin«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über Eiweißkrystalle in den Eiern des Rehes«.

Das w. M. Herr Prof. F. Becke überreicht eine vorläufige Mittheilung über die Bestimmung der Schmelzpunkte der Mineralien und Gesteine, von Herrn C. Doelter.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Akademischer Senat der k. k. Franz-Josefs-Universität in Czernowitz, Festschrift zum ersten Vierteljahrhundert ihres Bestehens. Czernowitz, 1900. 4°.

Arnold F., Dr., Die Lichenen des fränkischen Jura. Regensburg, 1885. 8°.

— Zur Lichenenflora von München. München, 1891. 8°.

— Die Lichenen des fränkischen Jura. Stadtamhof, 1890. 8°.

État Indépendant du Congo, La télégraphe et le téléphon dans l'État Indépendant du Congo, par A. Mahieu. Brüssel, 1900. 8°.

Fascianelli L., Catalogo degli strumenti sismici e meteorologici più recente adottati dagli osservatorii del regno. Rom, 1900. 8°.

Goldhard-Landau G. M., Quadratur des Kreises und Kreis des Quadrates. Odessa, 1900. Groß-4°.

Platte A., Das Flugproblem definitiv gelöst. Wien, 1901. Groß-4°.

Weinek L., Die Tychonischen Instrumente auf der Prager Sternwarte. Prag, 1901. 8°.

II. SITZUNG VOM 17. JÄNNER 1901.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, XXI. Band, 10. Heft (December 1900).

Der Vorsitzende, Herr Präsident Prof. E. Suess, macht Mittheilung von dem Verluste, welchen die Classe durch das am 14. Jänner l. J. erfolgte Ableben ihres Ehrenmitgliedes, Herrn Prof. Charles Hermite in Paris, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen ihres Beileides von den Sitzen.

Die königl. Akademie der Wissenschaften in Turin übersendet das Programm für die dreizehnte Verleihung des Bressa-Preises im Betrage von 9600 Francs für die hervorragendste Erfindung oder Entdeckung aus dem Gebiete der Naturwissenschaften.

Der Concurs wird am 31. December 1902 geschlossen.

Die Marine-Section des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums dankt für die geschenkweise Überlassung einer Reihe von Apparaten an das Sanitätsamt in Djiddah behufs Fortführung der meteorologischen Beobachtungen an diesem Orte.

Die Herren Dr. A. Schattenfroh und Dr. R. Grassberger übersenden ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Über Carbonsäureester der Phloroglucine«, von den Herren Prof. J. Herzig und F. Wenzel.

II. »Über Brasilin und Hämatoxylin« (VI. Mittheilung), von den Herren Prof. J. Herzig und J. Pollak.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Weiß überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. G. v. Niessl in Brünn mit dem Titel: »Bahnbestimmung des großen Meteors vom 11. März 1900«.

Herr Dr. Franz Kossmat überreicht eine Abhandlung über die Geologie der Inseln Sokótra, Sémḥa und ʻAbd el-Kûri, welche den Abschluss seiner während der südarabischen Expedition der kaiserl. Akademie der Wissenschaften auf dieser Inselgruppe vorgenommenen Studien enthält.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

American Mathematical Society, Transactions. Vol. I, Number 1, 2, 3. Lancaster and New York, 1900. 4⁰.

Ricerche di fisiologia e scienze affini dedicate al Prof. Luigi Luciani nel XXV. anno del suo insegnamento. Mailand, 1900. 4⁰.

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1901.

Die k. k. Zoologisch-botanische Gesellschaft übersendet eine Einladung zu der am Samstag, 30. März l. J. stattfindenden Jubiläumssitzung ihres fünfzigjährigen Bestandes.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übersendet das Schlussheft (IV. Band, Heft 3) seines Werkes: »Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt legt eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Hans Meyer »Über Säurechloride der Pyridinreihe« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Skraup in Graz legt sieben Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität in Graz zur Aufnahme in die Sitzungsberichte vor, und zwar:

1. »Zur Kenntnis der Glycose«, von Herrn Dr. Ferd. v. Arlt.
2. »Notiz über das Tautocinchonin«, von Herrn Friedrich Langer.
3. »Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin« von Herrn Friedrich Langer.
4. »Über das Allocinchonin«, von Herrn Josef Hlavnička.
5. »Über die Constitution des Mononitrosoorcins«, von Herrn Dr. Ferd. Henrich.
6. »Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure«, von Herrn Zd. H. Skraup.

7. »Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin mit Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen«, von Herrn Zd. H. Skraup.

Das w. M. Herr Director Prof. R. v. Wettstein legt eine Mittheilung von Herrn Dr. Rudolf Wagner vor, betitelt: »Diagnosen neuer *Polycarpaea*-Arten von Sokotra und Abd el Kûri«.

Herr Ingenieur Franz Rychnowski in Lemberg übersendet folgende zwei Abhandlungen:

I. »Die Aggregatzustände der Materie als Ergebnisse der thätigen Energie«.
II. »Analyse der physikalischen Dynamiden«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Retzius G., Crania Suecica antiqua. Eine Darstellung der schwedischen Menschenschädel aus dem Steinzeitalter, dem Bronzezeitalter und dem Eisenzeitalter, sowie ein Blick auf die Forschungen über die Racencharaktere der europäischen Völker. (Mit 92 Tafeln in Lichtdruck.) Stockholm, 1900. Groß 4°.

Über Säurechloride der Pyridinreihe

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

In seiner classischen Arbeit über Nicotin und Nicotinsäure hat R. Laiblin[1] auch mehrere Versuche beschrieben, das Chlorid der Nicotinsäure darzustellen.

Nicotinsaures Kali und nicotinsaurer Kalk lieferten ihm unter dem Einflusse von Phosphorpentachlorid sublimierbare Nadeln oder langsam erstarrende Tropfen einer äußerst zersetzlichen Substanz, die er auf Grund ihres Verhaltens gegen Wasser und Silbernitrat, wobei sich Chlorsilber und nicotinsaures Silber bilden, und auf Grund der Analyse als Chlorhydrat des Nicotinsäurechlorids anspricht, ohne im übrigen infolge der höchst geringen Ausbeute auf eine nähere Untersuchung des Körpers eingehen zu können.

Seit dieser im Jahre 1879 ausgeführten Untersuchung ist kein erfolgreicher Versuch zur Darstellung von Chloriden der Pyridinmonocarbonsäuren unternommen worden, und auch unsere Kenntnis von den entsprechenden Derivaten der mehrbasischen Säuren ist auf die sehr dürftigen Angaben über das Isocinchomeronsäurechlorid[2] und das Dipicolinsäurechlorid[3] beschränkt.

---

[1] Ann., 196, 167 ff.

[2] Weidel und Herzig, Monatshefte für Chemie, 6, 987.

[3] Epstein, Ann., 231, 30. Ein Chlorid der Carbocinchomeronsäure hat Skraup (Ann., 201, 320), ein Dichlornicotinsäurechlorid haben Guthzeit und Dressel (Ann., 262, 126), das α'-Chlornicotinsäurechlorid Reissert (Ber., 28. 121) unter den Händen gehabt, ohne indes diese Körper zu isolieren.

Einwirkung der Phosphorchloride auf die Pyridinmonocarbonsäuren.

Während sich nach Laiblin die Bildung von Nicotinsäurechloridchlorhydrat bei gemäßigter Einwirkung von PCl_5 auf die Salze der Carbonsäure nachweisen lässt, liefert das Pentachlorid nach den ausführlichen Versuchen von E. Seyffert[1] bei höherer Temperatur mit Nicotinsäure Trichlorpyridin und andere im Kern chlorierte Öle, und mit Picolinsäure ein Gemenge von Tetra- und Pentapicolin und vermuthlich geringe Mengen einer Dichlorpicolinsäure.

Da mir einige Vorversuche ebenfalls keinerlei befriedigende Resultate boten, wurden verschiedene Experimente mit dem zuerst von Béchamp[2] für ähnliche Zwecke benützten, neuerdings wieder von Aschan[3] empfohlenen PCl_3 gemacht.

Nicotinsäure löst sich in siedendem Phosphortrichlorid langsam auf, und während große Mengen von Salzsäure entweichen, setzen sich an den Kühlerwänden lange, glänzende, platte Nadeln ab, von einer gelblichen schmierigen Masse, Leverriers sogenanntem »gelben Oxyd P_4O[4]« begleitet.

Durch Absublimieren im Vacuum, im Riiber'schen Apparate, konnten auch aus dem Rückstande, nach dem Abdestillieren des überschüssigen PCl_3 noch weitere geringe Mengen der erwähnten glänzenden Krystalle, neben langsam erstarrenden Tröpfchen und matten kleinen Krystallwärzchen gewonnen werden. Erstere stellen das salzsaure, letztere das freie Nicotinsäurechlorid dar. Die Ausbeute war unbefriedigend, da bei nur wenig höher gesteigerter Temperatur sich bereits phosphorige Säure mitverflüchtigte und so eine Abscheidung weiterer Mengen des Chlorids in reiner Form vereitelte.

Picolinsäure liefert nur Spuren eines Chlorids, dessen Vorhandensein in dem Reactionsproducte durch die Esterbildung nach Zusatz von Methylalkohol constatiert wurde

1 J. pr. Ch., II, 34, 241.

2 C. r., 42, 224.

3 Ber., 31, 2344.

4 Vergl. Bothamley und Thompson, Chem. News, 62, 191.

Isonicotinsäure löste sich selbst beim andauernden Kochen nur äußerst wenig in PCl_3 auf. Die Bildung eines Chlorids ließ sich nicht constatieren.

Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridinmonocarbonsäuren.

Während sich nach den dargelegten Resultaten die Chloride des Phosphors als ungeeignet zur Erreichung des gesteckten Zieles erwiesen, habe ich im Thionylchlorid ein geradezu ideales Reagens gefunden, das mit leichter Mühe gestattet, die Carbonsäuren glatt und vollkommen quantitativ in die Chloride überzuführen. Da sich aus diesen Chloriden weiterhin die Ester und Amide u. s. f. spielend leicht erhalten lassen, so dürfte dieses Verfahren für die experimentelle Bearbeitung der Pyridinderivate große Bedeutung haben.

Die Ausführung der Chlorierung, welche nach der Gleichung

$$SO\langle^{Cl}_{Cl} + C_5H_4NCOOH = SO_2 + C_5H_4NCOCl + 2\,HCl$$

erfolgt, wurde zweckmäßig folgendermaßen bewerkstelligt:

Die feingepulverte Säure wurde in Mengen von 1 bis 5 *g* in ein Einschmelzrohr gebracht und mit der dreifachen Menge Thionylchlorid (Siedepunkt 78° C.) übergossen. Durch gelindes Anwärmen unterstützt man die Reaction, die unter stromweisem Entweichen von Salzsäure und schwefliger Säure beginnt, und mit der in wenigen Minuten bis höchstens einer Stunde erfolgten vollständigen Auflösung der Substanz in dem an den senkrecht gestellten Rohrwänden stets wieder condensierten $SOCl_2$ beendet ist. Durch Verstärken der Hitze wird nun vorsichtig der größte Theil des überschüssigen Thionylchlorids verjagt, das Rohr oberhalb der Verengung abgesprengt und mit der Pumpe verbunden. Der Rest des Thionylchlorids wird bei Zimmertemperatur abgesaugt, der meist noch sirupöse Rückstand in Benzol aufgenommen und in einen Vacuumexsiccator über festes Ätzkali und Paraffin gebracht. Nach kurzer Zeit tritt die vollständige Ausscheidung des krystallisierten Chlorids ein,

30 cm

das, auf der Thonplatte getrocknet, analysenrein zu sein pflegt, eventuell durch Lösen in wenig Thionylchlorid und Fällen durch Benzol gereinigt werden kann. Alle Arbeiten mit Thionylchlorid sind unter einem gut ziehenden Abzuge auszuführen.

Es seien im folgenden einige nach diesem Verfahren erhaltene Säurechloride kurz beschrieben, die Reactionen dieser neuerschlossenen Körperclasse und deren Anwendung zur Darstellung noch unbekannter Pyridinderivate behalte ich mir zu studieren vor.

1. Picolinsäurechlorid.

—COCl

N

Diese sehr beständige Substanz bildet farb- und geruchlose, kleine, matte Krystallnadeln, die den bemerkenswert hohen Schmelzpunkt 220° (uncorr.) zeigen. In Wasser löst es sich unter Bildung von salzsaurer Picolinsäure rasch auf, mit Alkohol übergossen liefert es unter energischer Reaction momentan den salzsauren Ester.[1]

In den übrigen Lösungsmitteln ist es entweder gar nicht oder unter Zersetzung löslich.

Analyse. Zur Chlorbestimmung aller besprochenen Säurechloride wurde die betreffende Substanz in Wasser gelöst, bis zur schwach alkalischen Reaction mit Soda neutralisiert und nach Zusatz von neutralem Kaliumchromat mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung titriert.

I. 0·1401 *g* Substanz, über Stangenkali getrocknet, verbrauchten 10·2 cm^3 Silberlösung.

[1] Um aus den salzsauren Estern der Pyridinreihe die freien Substanzen zu gewinnen, benützt man zweckmäßig die Eigenschaft dieser Verbindungen, sich in Chloroform zu lösen. Schüttelt man diese Lösung mit verdünnter Lauge aus, so wird, ohne dass die sonst unvermeidliche partielle Verseifung eintritt, nach dem Filtrieren des Chloroforms durch ein trockenes Filter und Abdestillieren des Lösungsmittels der Ester sofort rein erhalten.

II. 0·0755 *g* desselben Präparates wurden nach eintägigem Liegen an der Luft nochmals titriert. Verbraucht 5·4 cm^3 Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C_5H_4NCOCl	Gefunden I	Gefunden II
Cl	25·1	25·8	25·4

Das Chlorid ist unzersetzt sublimierbar. Ein Chlorhydrat ließ sich nicht isolieren.

2. Nicotinsäurechlorid

—COCl

N

bildet ein weißes glanzloses Pulver, das bei 245° unter Zersetzung schmilzt. Im Salzsäurestrom sublimiert, bildet es die schon von Laiblin signalisierte Salzsäureverbindung, welche in schönen glänzenden Krystallblättchen erhalten wird, die aber an der Luft sofort verwittern und in matte, leicht zerreibliche Pseudomorphosen des freien Chlorids übergehen.

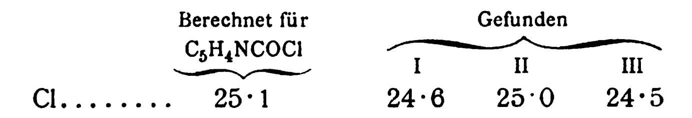
Analyse:

I. 0·202 *g* im Kohlensäurestrom sublimierter Substanz verbrauchten bei der Titration 14 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

II. 0·071 *g* frisch bereitetes Chlorid, mit Benzol gekocht bis zur Beendigung der HCl-Entwickelung, eine Stunde über Ätzkali getrocknet, verbraucht 5·0 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

III. 0·122 *g* desselben Präparates nach achttägigem Stehen im Exsiccator verbrauchten 8·4 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

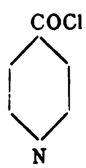
In 100 Theilen:



	Berechnet für C_5H_4NCOCl	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Cl........	25·1	24·6	25·0	24·5

In Wasser ist das Chlorid leicht unter Umwandlung in salzsaure Nicotinsäure löslich. Mit Methylalkohol erhält man nach der Behandlung mit Soda etc. in quantitativer Ausbeute den Ester vollkommen rein und vom Schmelzpunkt 38° C.

3. Isonicotinsäurechlorid.



Dasselbe bildet farblose, ziemlich lange Nädelchen, die im offenen Capillarrohre unscharf gegen 270°, im geschlossenen Röhrchen bei 245 bis 250° schmelzen. Die Substanz sublimiert ohne Zersetzung; ein Chlorhydrat konnte nicht erhalten werden.

Analyse:

I. 0·085 *g* verbrauchten 5·9 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

II. 0·070 *g*, im Kohlensäurestrom sublimiert, verbrauchten 5·0 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C_5H_4NCOCl	Gefunden I	Gefunden II
Cl	25·1	24·7	25·0

Aus dem Chlorid wurde quantitativ der Methylester Siedepunkt 212° (nach Siwolobof) und aus letzterem das Amid (durch eintägiges Stehen im verschlossenen Kölbchen mit wässerigem NH_3 bei Zimmertemperatur) erhalten. Schmelzpunkt 148° C. Ternáigo[1] fand den Schmelzpunkt 155·5 bis 156°. Aus diesem Amid wurden γ-Amidopyridin mit dem Schmelzpunkt 143°[2] erhalten und daneben der auch schon von Bertelsmann beobachtete Harnstoff (Schmelzpunkt 159° in Übereinstimmung mit Bertelsmann).

---

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 460.

[2] Wilh. Bertelsmann, Inaug.-Diss., Gadderbaum (Basel, 1895), 45 gibt die Schmelzpunkte 140 bis 141° C. an.

4. Cinchoninsäurechlorid.

COCl

N

Cinchoninsäure löst sich außerordentlich rasch in $SOCl_2$ auf. Beim Weiterkochen erstarrt der Rohrinhalt plötzlich zu schwach gelb gefärbten Nädelchen, die das Chlorhydrat des Chlorides darstellen. Das Product schmilzt gegen 170° C.

Analyse:

I. 0·297 *g* verbrauchten 26·0 *cm*³ $^1/_{10}$ $AgNO_3$.
II. 0·202 *g* verbrauchten 17·4 *cm*³ $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_6NCOCl.HCl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl	31·1	31·1	30·6

Nach dreitägigem Stehen über Ätzkali war dieses Product vollkommen in das freie Chlorid übergegangen. Gelbliche Nädelchen, nicht ganz unzersetzt gegen 210° destillierbar. Schmelzpunkt 190°. Sublimiert schon unter dem Schmelzpunkte.

Analyse:

0·181 *g* verbrauchten 10·0 *cm*³ $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C_9H_6NCOCl	Gefunden
Cl	18·5	19·3

Der Staub dieses Chlorids reizt heftig zum Nießen.

Aus der wässerigen Lösung krystallisieren beim längeren Stehen große wohlausgebildete Säulen von salzsaurer Cinchoninsäure aus. Der mittelst Methylalkohol dargestellte, noch nicht beschriebene Methylester[1] schmilzt bei 24° C. Durch

[1] Methoxylbestimmung:

CH_3O gefunden 16·3%, berechnet für $C_9H_6NCOOCH_3$ 16·6%.

Schütteln in wässerigem Ammoniak gelöst, scheidet er nach kurzem Stehen das von Kolf-Leent[1] und von Wenzel[2] bereits beschriebene Amid in verfilzten weißen Nädelchen aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 178° zeigten (Wenzel 178°, Kolf-Leent 181°).

Die besondere Leichtigkeit, mit der sich die krystallwasserhaltige Cinchoninsäure in $SOCl_2$ löst, legt die Vermuthung nahe, dass zuerst das Thionylchlorid nach der Gleichung

$$H_2O + SOCl_2 = SO\left\langle\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + HCl$$

gespalten wird, und das bekanntlich unbeständige Oxychlorid $SO\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ im status nascens umso energischer auf die Carbonsäure wirkt.

Es wurde daher in der Folge bei den auf Chlorid zu verarbeitenden Säuren nicht nur das vorher ausgeführte Trocknen unterlassen, dieselben vielmehr direct mit etwas Wasser angefeuchtet zur Reaction gebracht. Thatsächlich ließ sich eine Beschleunigung der Chloridbildung constatieren.

Im Anschlusse an die Pyridinmonocarbonsäuren wurden noch einige Ketonsäuren der Pyridinreihe chloriert, welche mir von den Herren Dr. Fulda und Dr. Jeiteles im hiesigen Laboratorium freundlichst zur Verfügung gestellt wurden.

Es lieferte die Benzoylpicolinsäure ein schwer krystallisierendes Chlorid vom Schmelzpunkte 137°. Der entsprechende Äthylester schmilzt bei 108 bis 110°. Denselben Schmelzpunkt hat Herr Dr. Jeiteles, der den Ester schon vorher auf anderem Wege dargestellt hatte, ebenfalls beobachtet.

Toluylpicolinsäure bildet ein schön krystallisierendes Chlorid. Der Äthylester bildet gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 58°.

[1] Rec., 8, 218.

[2] Monatshefte für Chemie, 15, 456.

o-Xyloylpicolinsäure bildet ein syrupöses Chlorid. Der Äthylester wird im Kältegemische fest und schmilzt wieder bei 37 bis 39° C. Gelbliche Krystalle.

Benzoylnicotinsäure endlich liefert ein Chlorid, das zu einer glasartigen Masse erstarrt, und einen Äthylester vom Schmelzpunkte 75°. Schwach gelb gefärbte Krystalle.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Pyridinorthodicarbonsäuren.

Wie zu erwarten stand, wirkt Thionylchlorid auf Chinolinsäure und Cinchomeronsäure ausschließlich wasserentziehend.

Die durch ein- bis zweistündiges Kochen in Lösung gebrachten Carbonsäuren erwiesen sich nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids quantitativ in die Anhydride verwandelt, die durch ihren Schmelzpunkt und durch Überführung in die sauren Ester identificiert wurden.

Die Darstellung weiterer Chloride der Pyridinreihe mittels Thionylchlorid, sowie das nähere Studium der auf diesem Wege erhältlichen Derivate behalte ich mir nochmals ausdrücklich vor.

Über Chlor-*m*-Phenylendiamin

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1901.)

In einer früheren Untersuchung[1] habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin und eine Reihe von Derivaten desselben beschrieben. Diese Verbindung ist gegenwärtig leicht zugänglich durch die Darstellung im Großen, nachdem die Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin dieses Product unter dem Namen Nerogen *D* in den Handel bringt. Das zweite mögliche Chlor-*m*-Phenylendiamin von der Stellung 1:3:5 ist dagegen noch nicht beschrieben.

Das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung wäre das symmetrische Dinitrochlorbenzol 1:3:5, welches vor einiger Zeit von Richard Bader[2] auf etwas umständlicherem Wege durch Ersatz der Amidogruppe im Dinitroanilin ($NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5$) durch Chlor erhalten wurde. Neuerdings ist jedoch dasselbe *m*-Dinitrochlorbenzol nach Angaben des D. R. P. Nr. 108165 der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication durch directe Chlorierung von *m*-Dinitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers erhalten worden, und verdanke

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. CIX, Abth. IIb. März 1900.

[2] Über symmetrische Benzoltriderivate. Berl. Ber., XXIV, 1665.

ich der Liebenswürdigkeit der genannten Fabrik eine größere Menge dieses Präparates. Anscheinend vollzieht sich die Chlorierung im großen Maßstabe günstiger als beim Arbeiten im Laboratorium mit kleinen Quantitäten, wo es nur äußerst schwer gelingt, die gewünschte Umwandlung zu erzielen.

Symmetrisches Dinitrochlorbenzol. Das technische Rohproduct, welches bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine halbfeste Consistenz hat, wurde behufs Reinigung in dünnen Schichten auf Thonteller gestrichen, so mehrere Tage bei kühler Temperatur stehen gelassen und konnte durch Krystallisation aus Ligroin in Form schöner, hellgelber, prismenförmiger Nadeln vom Schmelzpunkte 52 bis 53° leicht rein erhalten werden, wobei es dann alle Eigenschaften des von Bader beschriebenen Körpers zeigte.

Reduction zu 1:3:5-Chlorphenylendiamin.

Cl

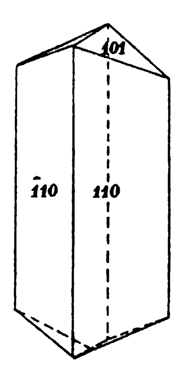
NO_2 NO_2 → Cl

NH_2 NH_2

Zur Darstellung dieser Base wurden 10 *g* Dinitrochlorbenzol mit Zinnchlorür unter Zusatz von etwas metallischem Zink in salzsaurer Lösung reduciert. Nach Vollendung der Reaction fällt man das Chlorphenylendiamin mit Natronlauge aus und nimmt mit Äther auf; aus Alkohol krystallisiert, zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 105 bis 106°. Die Base ist wenig in kaltem, besser in heißem Wasser löslich; in Alkohol, Äther, Benzol löst sie sich sehr leicht. Versetzt man eine heiße wässerige Lösung der Substanz mit einem Tropfen Eisenchlorid, so tritt nach dem Ansäuern Gelbfärbung ein; auf Zusatz von Kaliumbichromat erfolgt rasche Oxydation, und die kirschrothe Lösung verfärbt sich intensiv dunkelroth. Silbernitrat wird von einer heißen wässerigen Lösung des Chlorphenylendiamins nicht reduciert.

Herr Prof. Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Messung der Krystalle vorzunehmen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie sind Combinationen eines vorherrschenden Prismas (110) mit



dem Doma (101), ganz schmal tritt auch die Fläche (100) auf. Ihr Axenverhältnis ist $a:b:c = 1:0 \cdot 7115:0 \cdot 4709$.

Analyse:

I. 0·1513 *g* Substanz gaben 0·2805 *g* Kohlensäure und 0·0651 *g* Wasser.

II. 0·1750 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·1790 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_7N_2Cl$	Gefunden
C	50·52	50·56
H	4·91	4·78
Cl	24·91	25·30

Chlorhydrat. Zum Zwecke der Darstellung des salzsauren Salzes wurde eine salzsaure Lösung des Chlorphenylendiamins mit concentrierter Salzsäure gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Chlorhydrat in Form schöner, durchsichtiger, farbloser Nädelchen, welche sich jedoch an der Luft bald dunkel verfärben. In Alkohol und Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol, äußerst schwer löslich in Eisessig.

Platindoppelsalz. Das Salz wurde aus dem Chlorhydrat durch Zusatz eines kleinen Überschusses von concentrierter

Platinchloridlösung dargestellt und krystallisiert in glänzenden dunkelgelben Nädelchen.

Sulfat. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Chlorphenylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und aus Alkohol krystallisiert: hellbraune Nädelchen.

Diacetylchlorphenylendiamin:

$$C_6H_3 \begin{cases} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \\ Cl. \end{cases}$$

Behufs Acetylierung wurde das Chlorphenylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct in Form hellbrauner glänzender Nädelchen ab. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit heißem Alkohol ausgewaschen, war das Product beim Erhitzen im Capillarrohre bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Analyse stimmt auf eine Diacetylverbindung.

Analyse:

0·1520 *g* Substanz gaben, nach Carius behandelt, 0·0958 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl	15·67	15·58

Dibenzoylchlorphenylendiamin:

$$C_6H_3 \begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ NH.CO.C_6H_5 \\ Cl. \end{cases}$$

Das Benzoylproduct wurde durch Auflösen der Substanz in einem Überschusse von Benzoylchlorid in der Hitze dargestellt. Beim Erkalten krystallisiert die Benzoylverbindung in hellbraunen Nädelchen aus, welche, zur weiteren Reinigung aus Nitrobenzol krystallisiert, einen constanten Schmelzpunkt von 254 bis 255° zeigten.

Analyse:

0·1470 *g* Substanz gaben nach Carius 0·0630 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl	10·13	10·60

Azofarbstoff: Benzol-Azo-Chlor-*m*-Phenylendiamin. Eine diazotierte Anilinlösung wurde unter Eiskühlung und Zusatz von krystallisiertem Natriumacetat mit einer salzsauren Lösung von Chlorphenylendiamin combiniert. Der sich ausscheidende, harzige, rothe Farbstoff wurde mit concentrierter Salzsäure längere Zeit behandelt, wobei das salzsaure Salz in Form rother Nädelchen auskrystallisiert. Beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser scheint das Salz zu dissociieren. Die freie Farbbase wird aus dem salzsauren Salze durch Behandeln mit Ammoniak als orangerother Körper, der jedoch schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, erhalten. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Kuppeln mit Naphtionsäure, respective *R*-Salz erhält man entsprechende gelbe Baumwollfarbstoffe mit bräunlichem Stiche, die gleichfalls nur äußerst schwer zum Krystallisieren zu bringen sind.

Überführung in Trichlorbenzol 1:3:5.

30 *g* symmetrisches Chorphenylendiamin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit frisch bereitetem Kupferchlorür und concentrierter Salzsäure nach Sandmeyer behandelt. Das gebildete Trichlorbenzol wurde mit Wasserdampf überdestilliert, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form langer, goldgelber, glänzender Nadeln gewonnen. Das Product ließ sich durch seinen Schmelzpunkt (64°) mit dem bereits von Beilstein und Kurbatow[1] auf anderem Wege erhaltenen und beschriebenen symmetrischen 1:3:5-Trichlorbenzol identificieren und diente auf diese Weise zur weiteren Feststellung der Constitution des 1:3:5-Chlorphenylendiamins.

[1] Annalen, 192, S. 232.

Zur Kenntnis der Eugenolglycolsäure

von

Dr. **Robert Clauser.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Anlässlich einer Studie, die begonnen wurde um den Mechanismus der Verschiebung doppelter Bindungen in der Eugenolreihe aufzuklären, benützte ich als Versuchssubstanz die Eugenolglycolsäure. Diese Säure, die bereits bekannt und in zwei Mittheilungen beschrieben ist, stellt nach Saarbach[1] eine bei 81°, nach Gassmann und Kraft[2] bei 75° schmelzende Substanz vor. Die anderen Eigenschaften sind in beiden Mittheilungen in guter Übereinstimmung beschrieben. Zur Herstellung der Säure arbeitete ich zunächst nach der Methode von Saarbach und erhielt thatsächlich die erwartete Substanz. Späterhin zog ich es jedoch vor, die Reinigung der Säure nicht durch Umkrystallisieren aus sehr viel Wasser nach der Angabe von Saarbach, sondern wie es zur Darstellung größerer Mengen wohl auch bequemer ist, durch Krystallisation aus Äther und Benzol-Ligroin durchzuführen. Auffallenderweise erhielt ich hiebei eine nach sorgfältiger Reinigung scharf bei 100° schmelzende Substanz, die jedoch allen ihren Eigenschaften, sowie den Analysenresultaten zufolge als Eugenolglycolsäure bezeichnet werden musste.

---

1 Saarbach, Journal für praktische Chemie [2], 21, S. 158.

2 Gassmann und Kraft, Ber. 28, S. 1870.

Elementaranalyse.

0·1958 *g* Substanz ergaben 0·4366 *g* Kohlendioxyd und 0·1094 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64·57	64·86
H	6 21	6·30

Die Carboxylgruppe war intact, wie folgende Titrationen zeigen. Indicator Phenolphtaleïn.

1 cm^3 Natronlauge entspricht 7·853 *mg* NaOH.

Substanz	Natronlauge	Säurezahl
0·1141 *g*	2·65 cm^3	182·3
0·3080 *g*	7·00 cm^3	178·4

Säurezahl berechnet 180·1.

Auch die Methoxylgruppe war in der fraglichen Substanz unverändert enthalten.

0·3902 *g* Substanz ergaben 0·4170 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	14 09	13·96

Schließlich wurde noch quantitativ das Vorhandensein der aliphatischen Doppelbindung nachgewiesen.

1 cm^3 Thiosulfatlösung entsprach 0·01269 *g* Jod.
0·2040 *g* Substanz entsprachen 16·98 cm^3 Thiosulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Jodzahl	105·63	114·4

Eine Untersuchung des verwendeten Eugenols ergab bloß die Reinheit des Ausgangsmateriales, indem der Haupttheil des Eugenols scharf bei 247° destillierte und das specifische Gewicht von 1·0695 bei 16° C. ergab.

Außerdem wurde der Brechungscoefficient des Eugenols festgestellt. Derselbe wurde bestimmt:

1. In einem Steinheil'schen Refractometer. Die Formel zur Berechnung des Brechungsindex ist:

$$n = \frac{\sin \frac{w+\delta}{2}}{\sin \frac{w}{2}}.$$

w = Prismenwinkel betrug 59° 43′ 15″.

δ der Ablenkungswinkel des Lichtstrahles ergab sich durch Repetition, bestimmt mit 39° 17′ 20″, 39° 17′ 20″, 39° 17′ 10″, 39° 17′ 20″.

Die Temperatur war 20° C. Daraus ergibt sich der Brechungsindex für Natriumlicht $n = 1 \cdot 52727$.

2. Mit einem Abbe'schen Refractometer $n = 1 \cdot 531$ bei 17° C.

Die genaue Wiederholung der Saarbach'schen Darstellungsweise (durch Krystallisation aus Wasser) führte wieder zu der bei 81° schmelzenden Säure.

Nunmehr war die Ursache der Verschiedenheit aufgeklärt. Saarbach, sowie Gassmann und Kraft übersahen nämlich das Vorhandensein von Krystallwasser, welches in der Menge eines Molecüles in der von ihnen beschriebenen Säure enthalten ist.

Die directe Wasserbestimmung, sowie auch die Elementaranalyse der krystallwasserhältigen Säure ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Schon im Vacuumexsiccator verliert die lufttrockene krystallwasserhältige Säure allerdings sehr langsam ihr Krystallwasser. 1·4587 *g* der lufttrockenen Säure verliert nach zwölfstündigem Stehen im Vacuumexsiccator bei 20 bis 30 *mm* Druck 0·0101 *g*. Nach weiterem 24stündigen Stehen beim gleichen Drucke tritt abermals ein Verlust von 0·008 *g*, also ein Gesammtverlust von 0·0181 *g* ein. Rascher entweicht das Wasser beim Trocknen bei 60 bis 70°.

1·5500 *g* der krystallwasserhältigen Säure, bis zur Gewichtsconstanz bei dieser Temperatur über Chlorcalcium getrocknet, verminderte ihr Gewicht um 0·1180 *g*.

1·7322 *g* der bei 100° schmelzenden Säure, in gleicher Weise getrocknet, verminderte ihr Gewicht bloß um 0·0002 *g*.

Eine Verflüchtigung der Säure hatte deshalb nicht stattgefunden.

Der Gewichtsverlust, auf Wasser berechnet, entspricht 7·60% gegenüber der Theorie für 1 Molecül Krystallwasser mit 7·50%. Diese nunmehr vollkommen getrocknete Säure schmilzt bei 99 bis 100°.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von 1 Molecül Krystallwasser in der bei 81° schmelzenden Säure war das Resultat der Elementaranalyse.

0·1565 *g* lufttrockener Substanz lieferten 0·09125 *g* Wasser und 0·32870 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{12}H_{14}O_4+H_2O$	$C_{12}H_{14}O_4$
C	6·48	6·66	6·31
H	59·60	60·00	64·86

Erwähnenswert ist, dass die aus concentrierten Salzlösungen durch Säuren gefällte Substanz nicht ausschließlich aus krystallwasserhältiger Säure besteht, sondern auch die krystallwasserfreie Säure enthält.

Anschließend füge ich die Beschreibung einiger Derivate der Eugenolglycolsäure bei.

Darstellung einiger Salze der Eugenolglycolsäure.

1. Kalisalz.

2·2 *g* der Säure wurden in 20 *cm*³ Alkohol gelöst mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung und mit verhältnismäßig concentrierter alkoholischer Kalilauge bis zur ganz schwach alkalischen Reaction versetzt. Es fällt das in Alkohol schwer lösliche Kalisalz in Form langer dünner Krystallnadeln heraus. Nach dem Absaugen von der Mutterlauge werden sie mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet.

Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Aus dem Filtrate kann noch ein kleiner Theil des Salzes durch Äther herausgefällt werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

0·8456 *g* verlieren beim Trocknen bis 90° 0·0319 *g* Wasser.
0·3710 *g* liefern 0·1206 *g* K_2SO_4.

Daraus berechnet sich für die Formel ($C_{12}H_{13}O_4K + {}^1/_2 H_2O$) in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3·47	3·76
K_2O	17·47	17·41

2. Barytsalz.

2·2 *g* der Säure wurden unter Zusatz eines Tropfen Phenolphtaleïns in wenig verdünntem Alkohol gelöst, mit kohlensäurefreier Kalilauge genau neutralisiert und mit Baryumchloridlösung in der Hitze gefällt.

Es wird von einer geringen Trübung abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Das Barytsalz krystallisiert in schönen, zu rosettenförmigen Gebilden vereinigten Nadeln heraus. Es wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das Salz ist leicht in heißem Wasser, schwer in Alkohol und kaltem Wasser löslich.

0·8174 *g* des Salzes verlieren beim Trocknen bei 105° 0·0455 *g* Wasser.
0·2209 *g* Substanz entsprachen 0·0835 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Wasser	5·56	5·85
BaO	24·82	24·87,

entsprechend der Formel $\{(C_{12}H_{13}O_4)_2Ba + 2H_2O\}$.

3. Zinksalz.

2·2 *g* der Säure, in wenig Alkohol gelöst, mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und eine concentrierte Chlorzinklösung in der Hitze zugesetzt.

Das Zinksalz fällt als krystallinischer Niederschlag heraus, der abgesaugt, gut ausgewaschen und aus viel kochendem Wasser auskrystallisiert wurde.

Es krystallisiert, ähnlich dem Barytsalze, in feinen Nadeln, die sich zu rosettenförmigen Gebilden vereinigen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

0·7607 *g* ergaben beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 0·0907 *g* und 0·1274 *g* Zinksulfid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\{(C_{12}H_{13}O_4)_2Zn+4H_2O\}$	Gefunden
Wasser ...	12·43	11·92
Zink	11·27	11·22

4. Kupfersalz.

2·2 *g* der Säure, genau mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit einer Lösung von 3 *g* Kupfervitriol in 300 cm^3 Wasser versetzt.

Es scheidet sich das Kupfersalz als ein blauer, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus, der nach öfterem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in Form azurblauer, wohlausgebildeter Nadeln erhalten wird.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

1·2480 *g* des Kupfersalzes ergaben beim Trocknen bis zum constanten Gewichte bei 100 bis 105° einen Gewichtsverlust von 0·0840 *g*.

0·8532 *g* Substanz ergaben 0·1226 *g* Cu_2S.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6·73	6·65
CuO	14·68	14·37,

entsprechend der Formel $\{(C_{12}H_{13}O)_2Cu + 2H_2O\}$.

5. Silbersalz.

3 *g* des Kalisalzes wurden in 20 *cm*³ Wasser gelöst und eine concentrierte neutrale Silbernitratlösung zugesetzt.

Das Silbersalz, das im kalten Wasser sehr schwer löslich ist, fällt krystallinisch heraus und kann aus einer heißgesättigten wässerigen Lösung in prächtigen, fiederig gruppierten Krystallen erhalten werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

0·3955 *g* des trockenen Salzes hinterließen nach dem Veraschen 0·1306 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·83	33·03

Das Salz ist krystallwasserfrei.

Darstellung des Eugenolglycolsäuremethylesters.

40 *g* Eugenolglycolsäure wurden in 200 *cm*³ 8% methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit schied eine mit Wasser versetzte Probe ein alkaliunlösliches Öl ab, das demnach schon den Ester vorstellt.

Der Methylalkohol wurde größtentheils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Esterlösung über frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet und entsäuert.

Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als gelblich gefärbtes Öl, das ursprünglich selbst in einer Kältemischung nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Erst eine Vacuumdestillation beseitigte diesen Übelstand.

Der Ester destillierte bei 19 *mm* Druck unzersetzt zwischen 161 bis 164°.

Nach der Destillation erstarrt das farblose Öl größtentheils, jedoch nicht vollständig, zu großen wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkte 43°.

Analyse.

0·2032 *g* Substanz lieferten 0·4908 *g* CO_2 und 0·1233 *g* H_2O.
0·2300 *g* Substanz lieferten 0·4610 *g* Agd (Jodsilber).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	65·84	66·10
H	6 74	6·77
—OCH_3	26·44	26·20

Nach fünf- bis sechsmonatlichem Stehen in wohlverschlossenen Gefäßen hatte sich ein Theil der ursprünglich festen Krystallmasse des Esters unter starker Gelbfärbung verflüssigt. Es wurde vom Öl durch scharfes Absaugen und Nachwaschen getrennt. Die Krystalle schmolzen bei 42 bis 43°. Ein Theil des Öles konnte nach dem Verdunsten des Äthers und dem Impfen mit Saatkrystallen noch zur Krystallisation gebracht werden, während das schließlich restierende Öl in keiner Weise mehr Krystalle ergab.

Äthylester.

20 *g* der bei 100° schmelzenden Eugenolglycolsäure wurden in 200 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst und unter Zusatz von 10 *g* concentrierter Schwefelsäure während 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Sodann wurden 100 *cm*³ Alkohol abdestilliert, der Rest in 300 *cm*³ Wasser gegossen, der Ester in Äther aufgenommen und diesem durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung die freien Säuren und durch Stehenlassen über Chlorcalcium Wasser und Alkohol entzogen.

Der Rohester hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers als dickflüssiges, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Erst nach dem Fractionieren im Vacuum, wobei bei

einem Drucke von 19 *mm* die Hauptmenge zwischen 200 bis 205° übergeht, erstarrte das übergehende, stark lichtbrechende Öl, allerdings erst nach dreitägigem Stehen in der Winterkälte, zu großen wohlausgebildeten Krystallen.

Schmelzpunkt 36 bis 37°.

Analyse.

0·2010 *g* Substanz gaben 0·4938 *g* Kohlendioxyd und 0·1324 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C...........	67·20	67·00
H...........	7·20	7·32

Darstellung des Amides.

10 *g* des rohen Methylesters wurden in einem Schüttelkölbchen mit 80 cm^3 concentrierter Ammoniakflüssigkeit und 5 *g* Methylalkohol häufig kräftig durchgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit scheiden sich vereinzelte Krystallnadeln ab; nach sechsstündigem Stehen in der Kälte ist der Ester völlig in das Amid übergegangen, was man daran erkennt, dass der flüssige Ester zu einer Krystallmasse erstarrt ist. Zweckmäßig krystallisiert man aus heißem ammoniakalischen Wasser um. Man erhält auf diese Weise das Amid in Form feiner verfilzter Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Analyse.

0·2735 *g* Substanz gaben bei 747 *mm* und 18° C. 15·6 cm^3 Stickstoff.

0·3567 *g* Substanz = 0·3678 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N...........	6·51	6·33
OCH_3........	13·57	14·02

Anilid der Eugenolglycolsäure.

5 *g* der Eugenolglycolsäure wurden mit 75 *g* Anilin während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Daraus

wurden 60 *g* Anilin im Vacuum abdestilliert und der Rest längere Zeit mit 5% Salzsäure zur vollständigen Entfernung des Anilins digeriert.

Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte erstarrt das rückbleibende, dunkelbraun gefärbte Anilid zu einer compacten Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Thon, der die dunklen öligen Verunreinigungen aufnimmt, aus siedendem Petroläther, worin dasselbe ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Man erhält es hiedurch in rhombischen Tafeln, deren Seitenwinkel sehr nahe an 90° liegen. Schmelzpunkt des Anilides 58°.

Analyse.

0·3720 *g* Substanz gaben bei 18° und 747 *mm* 13·75 cm^3 Stickstoff

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	4·89	4·71

Methoxylbestimmung:

0·2715 *g* Substanz lieferten 0·2124 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	10·33	10·43

Darstellung des Hydrazides der Eugenolglycolsäure.

6 *g* der Säure wurden mit 40 *g* Phenylhydrazin während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht, und hierauf die Hauptmenge des Phenylhydrazins im Vacuum abdestilliert. Sodann wurde der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Phenylhydrazins gewaschen. Das gelb gefärbte Hydrazid kann man aus heißem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Trotz wiederholten Umkrystallisieren ist das Hydrazid nicht rein weiß zu erhalten. Es krystallisiert in schuppenförmigen, dünnen Krystalltafeln, die bei 113° schmelzen.

0·218 *g* Substanz lieferten bei 18° C. und 745 *mm* 14·3 cm^3 Stickstoff.

0·2468 *g* Substanz ergaben 0·1893 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	8·97	8·82
OCH_3	9·93	10·12

Die passendste Substanz, mit Hilfe welcher man die Verschiebung der Doppelbindung studieren konnte, schien mir das Dibromid der Eugenolglycolsäure zu sein.

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_2COOH\\OCH_3\\CH_2-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}\end{cases}$$

Es war höchst wahrscheinlich, dass das normale Bromadditionsproduct unter nachträglicher Abspaltung des Broms in die vom Isoeugenol sich ableitende Säure übergeht. Nun trat jedoch, wie schon erwähnt, bei der Bromierung eine ganz eigenthümliche Erscheinung auf.

Die Bromierung verläuft in Chloroform, Eisessig oder Schwefelkohlenstofflösung anscheinend bis auf eine geringe Bildung von Bromwasserstoffsäure ganz glatt. Das Brom tritt unter mäßiger Erwärmung sofort in Reaction, was man an der momentanen Entfärbung merkt.

Das erhoffte Dibromid der Eugenolglycolsäure ist jedoch nicht das alleinige Reactionsproduct. Es entsteht nämlich noch außerdem eine Substanz, die keine Säurereaction mehr zeigt; sie ist sowohl in Alkalicarbonatlösung, als auch in verdünnten Alkalien und Ammon unlöslich.

Deshalb schien es nöthig, den ganzen Vorgang etwas eingehender zu studieren; ein Theil der keineswegs abgeschlossenen Versuche soll bereits angeführt werden.

Einwirkung von Brom auf Eugenolglycolsäure.

Die Bromierung der Eugenolglycolsäure wurde in verschiedenen Lösungsmitteln versucht. Chloroform, Tetrachlor-

kohlenstoff und Eisessig erwiesen sich als am besten geeignet und unter diesen dreien verdient jedoch speciell Chloroform den Vorzug.

Unter allen Umständen geht die Bromierung scheinbar glatt vor sich, das heißt das Brom wird fast momentan unter merklicher Erwärmung addiert, was am Verschwinden der Gelbfärbung, sowie am negativen Ausfalle der Reaction mit Jodkaliumstärkekleister leicht erkenntlich ist.

Es tritt speciell gegen Schluss der Reaction eine immerhin wahrnehmbare Entwickelung von Bromwasserstoff auf.

Man kann diese Säure leicht auf übliche Weise in den ersten Antheilen des probeweise abdestillierten Lösungsmittels nachweisen.

Diese Bromwasserstoffentwickelung, die auf einen substitutiven Eintritt des Broms oder auf eine durch dasselbe bewirkte Oxydationserscheinung schließen lässt, tritt selbst dann ein, wenn man genau die eigentliche zur Reaction theoretische Menge Brom verwendet.

Die Bromierung, sowie die nachfolgende Trennung der beiden entstehenden Producte, hat sich nach zahlreichen Versuchen, die vorläufig nicht angeführt werden sollen, folgendermaßen als am zweckmäßigsten erwiesen.

35 *g* Eugenolglycolsäure wurden in 100 cm^3 Chloroform vertheilt und successive 28 *g* Brom (8·9 cm^3), gelöst in 100 cm^3 Chloroform, unter guter Kühlung zugesetzt. Nach beendigter Reaction lässt man mehrere Stunden stehen, destilliert den größten Theil des Chloroforms ab. Der als brauner Syrup hinterbleibende Destillationsrückstand erstarrt bald zu einer krystallinischen klebrigen Masse.

Zur weiteren Reinigung und Trennung der Reactionsproducte benützt man die Säurenatur des einen Derivates, im Gegensatz zur Neutralität des anderen.

Das Reactionsproduct wird mit 200 cm^3 einer 5% Kaliumcarbonatlösung bei 60 bis 70° längere Zeit digeriert, bis auf eine geringe Menge eines Harzes tritt eine völlige Lösung unter Kohlensäureentwickelung ein. Es wird sodann noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen bilden sich schöne nadelförmige Krystalle. Diese Substanz möge infolge der mangelnden

Kenntnis ihrer Constitution vorläufig der Kürze halber mit ›*A*‹ bezeichnet werden. Im Filtrat der Substanz *A* befindet sich das Kalisalz der Dibromeugenolglycolsäure in Lösung. Die Säure fällt zunächst beim Ansäuern in Form eines zähen klumpigen Niederschlages heraus, der bald durch den Übergang in den krystallinischen Zustand hart und krümelig wird.

Eine Reinigung lässt sich zweckmäßig durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Essigsäure erreichen.

Die Ausbeute des Productes *A* beträgt 30 bis 35%, die der Dibromeugenolessigsäure 90 bis 100% des angewendeten Eugenols.

Eugenolglycolsäuredibromid.

Eugenolglycolsäuredibromid stellt eine bei 93 bis 94° schmelzende, in derben Nadeln krystallisierende Substanz dar. Sie ist in verdünnten kohlensauren Alkalien schon in der Kälte leicht löslich. Beim Zusatz von concentrierten kohlensauren oder Ätzalkalien scheidet sich aus der klaren Lösung ein emulsionsartiger Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als aus kleinen Öltröpfchen bestehend erscheint. Dass thatsächlich die erwartete Säure vorliegt, wird durch die Resultate der Analyse bewiesen.

0·5198 *g* Säure wurden in säurefreiem Alkohol gelöst und unter Phenolphtaleïnzusatz auf neutrale Reaction mit 2·5 cm^3 Halbnormalnatronlauge titriert.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Säurezahl	146·8	142

Brombestimmung.

0·2754 *g* Substanz ergaben 0·2693 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Brom	41·62	41·88

Elementaranalyse.

0·3275 *g* Substanz ergaben 0·1126 *g* Wasser und 0·4506 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff...	37·52	37·69
Wasserstoff...	3·82	3·66

Methoxylbestimmung.

0·2750 *g* Substanz ergaben 0·1601 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3........	7·68	8·11

Ein qualitativer Versuch bewies, dass das Brom schon durch kurzes Kochen mit verdünntem alkoholischen Alkali als Ion nachweisbar war, weshalb es jedenfalls zumindestens theilweise aliphatisch gebunden sein musste. Überdies bestätigte die Darstellung einer Anzahl von Derivaten der Säure deren angenommene Constitution.

Methylester des Dibromides der Eugenolglycolsäure.

Der Ester wurde in üblicher Weise durch fünfstündiges Kochen des Säuredibromides in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz ihres gleichen Gewichtes concentrierter Schwefelsäure erhalten.

Der Ester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Flächen bei 70° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich im Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Analyse.

0·1720 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·2500 *g* CO_2 und 0·0637 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C...........	39·39	39·65
H...........	4·04	4·12

Dibromid des Eugenolglycolsäureamides.

Da durch die Behandlung des Ersters mit concentriertem wässerigen oder alkoholischen Ammon eine partielle Abspaltung von Brom beobachtet werden konnte, erwies sich als zweckmäßiger, das Säureamid des Eugenolglycolsäuredibromides auf umgekehrtem Wege, nämlich durch Bromierung des Amides der Eugenolglycolsäure darzustellen.

10 *g* Eugenolglycolsäureamid wurden in 125 cm^3 Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 7·5 *g* Brom in 50 cm^3 Eisessig unter guter Kühlung versetzt.

Die Addition des Broms tritt sehr rasch ein. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte destilliert man zwei Drittel des Eisessigs ab und ergänzt den Rest durch heißes Wasser auf das ursprüngliche Volumen, filtriert und lässt erkalten.

Es krystallisiert das Dibromamid in spießigen Krystallen, die in Alkohol, Äther, Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich sind. Schmelzpunkt 85°.

Analyse.

0·1958 *g* Substanz lieferte 0·1936 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	42·07	41·98

Aus dem Dibromamid lässt sich mittelst salpetriger Säure das Eugenolglycolsäuredibromid regenerieren. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Bromierung der Eugenolglycolsäure außer dem Körper »*A*« noch die normale Dibromeugenolglycolsäure entsteht.

Ferner spricht das Verhalten dieser Säure starken Alkalien gegenüber dafür, dass durch dieselben eine secundäre Reaction verursacht wird. Ob das Product »*A*« das Resultat dieser Einwirkung ist, oder ob es primär schon gebildet wird, ist noch zweifelhaft. Aus verschiedenen Erscheinungen, die mannigfache Versuche gefördert haben, bin ich zur Überzeugung gekommen, dass das alkaliumlösliche Product aus dem Dibromid der Säure

durch verdünnte Alkalien, ja vielleicht schon durch Wasser entsteht.

Versuche, die diese Verhältnisse aufklären sollen, sind im Zuge. Beispielweise konnte beobachtet werden, dass die klaren, schwach alkalischen Filtrate von »*A*«, die also lediglich das Kalisalz des Säuredibromides enthalten sollten, durch Zusatz von Wasser sich trübten und nach längerem Stehen abermals das alkaliunlösliche Product »*A*« entstanden war.

Dies beweist also, dass zum mindestens auch während der Einwirkung von Wasser oder Alkalien eine Bildung des Körpers »*A*« eintritt; ob diese Bildung der Substanz »*A*« ausschließlich oder nur theilweise dieser Reaction zugeschrieben ist, erscheint noch fraglich.

Das Product »*A*« stellt eine in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton leicht, schwieriger in nicht wässerigen Solventien lösliche Substanz dar, die in schönen, langen, nadelförmigen Krystallen krystallisiert. Sie schmilzt bei 153 bis 154°.

Analyse.

0·2212 *g* Substanz lieferten 0·2402 *g* Kohlensäure und 0·0576 g Wasser.

0·1215 *g* Substanz lieferten 0·1410 *g* Bromsilber.

0·3288 *g* Substanz lieferten 0·1637 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}Br_3O_5$
C	29·61	30·19
H	2·66	2·89
Br	48·91	49·25
OCH_3	6·54	6·36

Aus den Analysenzahlen leitet sich mit guter Annäherung die Formel $C_{12}H_{12}Br_3O_5$ ab.

Ob diese Formel jedoch vollkommen zutrifft, ob sich nicht etwa eine kleine Verschiebung der Zahl der Wasserstoffatome ergibt, kann nur auf Grund eingehender Untersuchungen entschieden werden.

Jedenfalls muss schon die Bildung eines alkaliunlöslichen Körpers bei dieser einfachen Reaction sehr befremdend erscheinen.

Über die Einwirkung von Alkalien auf die Bromderivate von Eugenol hat allerdings schon Wallach (Ber. 28, S. 2720) einige eigenthümliche Beobachtungen gemacht, die vielleicht dazu beitragen könnten, diese Reaction aufzuklären. Behandelt man die Bromadditionsproducte der stabileren Propenylderivate, also des Isoeugenols etc. mit alkoholischem Kali, so werden hierbei die beiden Bromatome unter Bildung eines Ketons eliminiert.

$$R\,\underset{Br}{\overset{H}{C}}-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-CH_3 \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3.$$

Wenngleich die Substanz »*A*« noch immer Brom enthält, können doch weitere Forschungen unter Berücksichtigung dieser eigenthümlichen Reaction durchgeführt werden.

Ähnlich dem Brom, wenn auch naturgemäß viel träger, wirkt Jod auf Eugenolglycolsäure ein.

Eugenolglycolsäuredijodid.

3 *g* Eugenolglycolsäure wurden in 100 cm^3 Chloroform gelöst und darin durch schwaches Erwärmen 3·5 *g* Jod unter Zusatz einer sehr geringen Menge Brom gelöst.

Sehr bald beginnt die Ausscheidung einer zähen schwarzen Masse; nach eintägigem Stehen war der Gefäßinhalt von einem dunkel gefärbten Krystallbrei erfüllt. Nach dem Absaugen verreibt man die Masse zur Entfernung des Jodes bei guter Kühlung mit Natriumthiosulfatlösung und krystallisiert, sobald vollkommene Entfärbung eingetreten ist, aus einem Benzol-Ligroingemisch um, wobei man sie in kleinen, schwach gelblichen Nadeln erhält.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht bestimmbar, da bei 96° bereits eine reichliche Zersetzung derselben unter Abspaltung von Jod vor sich geht.

Die Säure ist überhaupt sehr unbeständig; das bloße Umkrystallisieren verursacht schon eine Dissociation, wobei durch

die Entstehung von freiem Jod eine Färbung der Lösungsmittel zu constatieren ist.

Auch die kurze Einwirkung verdünnter Alkalien bewirkt bereits eine Ersetzung des Jodes. Diese Labilität vereitelte auch die Darstellung weiterer Derivate.

Analyse.

0·2751 *g* Substanz lieferten bei der Jodbestimmung 0·2686 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
J	52·74	53·26

Einwirkung von Salpetersäure auf Eugenolglycolsäure.

Concentrierte Salpetersäure wirkt stürmisch auf Eugenolglycolsäure ein. Es tritt eine totale Zerstörung der Substanz ein. Arbeitet man jedoch in Eisessiglösung und lässt die Salpetersäure in starker Verdünnung auf Eugenolglycolsäure einwirken, so erhält man zwei wohlcharakterisierte Producte, die sich bei genauer Einhaltung der Entstehungsbedingungen leicht herstellen lassen. Es verlauft der Nitrierungsprocess vollkommen verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher man denselben vor sich gehen lässt. Arbeitet man mit wenig Salpetersäure unter Vermeidung starker Erwärmung, so resultiert das normale Nitroproduct. 10 *g* Eugenolglycolsäure in 120 cm^3 Eisessig bei 15° C. gelöst und 4 cm^3 rothe rauchender Salpetersäure zugesetzt. Mit großer Regelmäßigkeit erhöht sich die Temperatur innerhalb dieser Grenzen um 16° C. Das Reactionsgemisch wird roth und bleibt vollkommen klar. Wenn dasselbe wieder seine normale Temperatur erreicht hat, gießt man es in 700 bis 800 cm^3 Eiswasser. Es scheiden sich gelbe Öltröpfchen ab, die langsam zu rosettenförmig gruppierten Krystallnadeln erstarren. Zweckmäßig wird aus kochendem Wasser und schließlich aus Benzol umkrystallisiert.

Die entstandene, bei 115 bis 116° schmelzende Nitroeugenolglycolsäure ist recht leicht in heißem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig löslich.

In kohlensauren Alkalien löst sie sich vollkommen mit rothbrauner Farbe auf.

Die Analysenresultate bestätigen die Formel:

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_4 \\ OCH_2COOH \\ NO_2 \\ CH_2CH=CH_2. \end{cases}$$

Bestimmung der Nitrogruppe (nach Lunpricht).

0·2102 *g* Substanz, mit titrierter Zinnchlorürlösung reduciert und auf 100 *cm*³ verdünnt. 10 *cm*³ entsprachen im Mittel 17·55 *cm*³ Jodlösung.

10 *cm*³ Zinnchlorürlösung = 22·2 *cm*³ Jodlösung.

1 *cm*³ Jodlösung entspricht 0·00768 *g* NO_2-Gruppe.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
NO_2	17·02	16·91

Methoxylbestimmung.

0·2945 *g* Substanz gaben 0·2373 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
$—OCH_3$	11·07	11·60

Doppelbindung.

0·1822 *g* Substanz entsprachen 12·4 *cm*³ Thiosulfat. 1 *cm*³ Thiosulfat = 0·01272 *g* Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jodzahl	87·98	95

Zur Herstellung des anderen Derivates arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen:

10 *g* der Säure werden in 100 *cm*³ Eisessig bei 25° C. gelöst und unter gutem Schütteln 10 *cm*³ rauchende Salpetersäure zugesetzt.

Die Farbe der Flüssigkeit wird langsam dunkelroth, und unter Erwärmung bis auf 55° beginnt bald eine Ausscheidung goldgelber Krystallnadeln.

Nach vier- bis fünfstündigem Stehen vermehrt sich deren Menge nicht mehr, weshalb man absaugt und sehr gut mit Wasser und Alkohol nachwäscht.

Das erhaltene Product kann man durch Krystallisation nicht reinigen, da es in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme derjenigen, die basischen Charakter besitzen (Anilin, Pyidin etc.), unlöslich ist.

Mit diesen geht es als starke Säure offenbar salzartige Verbindungen ein.

Die Säure, die in Alkalien mit dunkelorangerother Farbe löslich ist, schmilzt bei 154° unter theilweiser Zersetzung.

Eigenthümlich ist nun, dass in ihrem Molecülcomplex keine Methoxylgruppe enthalten ist.

Die Analysenzahlen sprechen mit Rücksicht auf diesen Umstand für eine Verbindung folgender Constitution:

$$C_6H \begin{cases} (NO_2)_2 \\ OH \\ OCH_2COOH \\ CH_2—CH=CH_2. \end{cases}$$

0·1862 *g* der Substanz lieferten 15 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 746 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	9·12	9·38

Die Stellung der Nitrogruppe kann vorläufig nicht angegeben werden. Eine so glatte Verseifung eines Phenoläthers durch Salpetersäure muss als so eigenthümliche Reaction bezeichnet werden, dass ein weiteres Studium derselben in Aussicht genommen wurde.

Schließlich wurden noch einige Oxydationsversuche mit der Eugenolglycolsäure durchgeführt.

Sie führen nicht zur Vanillinglycolsäure, wie sie von Gassmann und Kraft beschrieben wurde, sondern zu einer

Säure, die einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt; derselbe liegt weit über den der Vanillinglycollsäure und konnte bisher noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Die Säure ist zweibasisch, was man aus ihrer Säurezahl schließen kann, welche im Mittel bei 521·8 gefunden wurde.

Dieser Säurezahl entspräche ein Moleculargewicht von 214.

Über die Constitutionsbestimmung der Substanz »*A*«, sowie über jene des Oxydationsproductes sind Untersuchungen im Zuge, weshalb ich um die Reservierung dieses Arbeitsgebietes für die nächste Zeit ersuche.

Zur Kenntnis der Glycose

von

Dr. **Ferdinand v. Arlt.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Skraup[1] und Königs[2] haben, der erste bei dem Benzosäure-, der zweite bei dem Essigsäure-Pentacetat der Glycose die Beobachtung gemacht, dass der fünffach acidylierte Zucker keine Aldehydeigenschaften zeigt, denn er ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig und reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Dieses indifferente Verhalten lässt die Möglichkeit offen, dass die Glycose bei diesen, sowie auch bei anderen Reactionen nicht als Aldehyd, sondern als ein isomeres Anhydrid eines siebensäurigen Alkohols reagiert habe.

Diese Frage könnte entschieden werden, gelänge es, in der Glycose, beziehlich ihren Estern, das Sauerstoffatom, welches entweder im Carbonyl oder anhydridartig gebunden ist, in Reaction zu setzen, etwa gegen zwei Chloratome auszutauschen und die Stellung des Chlors festzustellen.

Bei der Glycose selbst ist voraussichtlich ein glatter Reactionsverlauf nicht zu erwarten, eher aber von den Estern. Freilich hat Königs schon angegeben, dass die Pentacetylglucose mit Phosphorpentachlorid, an welches zunächst zu denken war, in der Kälte nicht reagiert, in der Hitze aber nicht krystallisierende Producte liefert.

Es hat sich nun herausgestellt, dass Phosphorpentachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 0° und ohne

[1] Monatshefte für Chemie, 1889, 401.

[2] Berl. Ber., 1889, 1464 und 2207.



tiefere Zersetzung einwirkt, wenn man Aluminiumchlorid zufügt. Die hiebei entstehende Substanz, die etwas umständlich rein zu erhalten ist, deren Krystallisation aber keine ungewöhnlichen Schwierigkeiten bereitet, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Acetochlorhydrose, welche nach Colley aus Glycose bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht. Da sie auch manche für diese Substanz angegebenen Eigenschaften, insbesondere ein sehr ähnliches specifisches Drehungsvermögen besitzt, besteht vielleicht Identität. Man könnte dann diese bisher noch niemals gut krystallisiert erhaltene Substanz, die bei der Synthese von Glycosiden eine Rolle spielt, unschwer völlig rein erhalten.

Die Reaction zwischen Glycosepentacetat und Phosphorpentachlorid verläuft daher ganz anders, als wie vorausgesetzt wurde; es wird nicht der Carbonyl-, beziehungsweise Oxydsauerstoff durch Chlor ersetzt, sondern eine Acetoxylgruppe.

Nimmt man statt 1 Molecül Pentachlorid $2^1/_2$ Molecüle, so bleibt auch bei längerem Stehen mehr wie die Hälfte des Chlorids ungelöst. Man kann deshalb annehmen, dass eine der fünf Acetoxylgruppen beweglicher ist als die anderen.

Wird die vermuthete Acetochlorhydrose in Eisessig gelöst mit einem Gemische von Zinkstaub und Eisenpulver gelinde erwärmt, so wird sie langsam entchlort.

Man erhält so in sehr guter Ausbeute eine bei 131° schmelzende Verbindung, die mit Ausnahme von Ligroin und Äther in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Sie wird entweder aus heißem Äther umkrystallisiert oder aus der Benzollösung durch Äther gefällt. Sie reduciert Fehling-sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Die Elementaranalysen und besonders die Acetylbestimmungen gaben Zahlen, welche recht gut zu einer pentacetylierten Hexose passen, nicht aber für die erwartete Tetracetylmethylpentose; es scheint also, dass das Chlor etwa mit Zinkacetat in Reaction getreten und durch Acetoxyl wieder ersetzt worden ist. Jedenfalls ist aber die ursprüngliche Pentacetyldextrose nicht wieder entstanden.

Auch das Moleculargewicht 414 nach der Gefriermethode mit Eisessig und 442 nach der Siedemethode mit Äther stimmt

besser zu der Hexoseformel, berechnet 390, als zu der Methylpentoseformel, berechnet 332.

Endlich wurde die Acetylverbindung mit Schwefelsäure verseift und so der Zucker erhalten, der mit Phenylhydrazin Osazon gab, das bei 200° schmilzt, in der Löslichkeit mit dem Glucosazon übereinstimmt und dessen Stickstoffgehalt gleichfalls zu der Hexoseformel besser passt.

Man muss daher annehmen, dass aus der Acetochlorhydrose wieder ein Pentacetat entstanden ist. Nach dem Schmelzpunkte wäre dieses mit dem α-Derivate von Franchimont[1] und Tanret[2] identisch, welches bei der Acetylierung der Glycose mit Natriumacetat entsteht und sich beim Erwärmen mit Anhydrid, das Chlorzink enthält, in das bei 111° schmelzende γ-Acetat umlagert. Danach ist das γ-Acetat die stabile, das α-Derivat die metastabile Form.

Durch die Zwischenform der Acetochlorhydrose kann nach meinem Versuche die stabile Form aber in die metastabile umgewandelt werden.

Die weitere Untersuchung der Acetochlorhydrose, insbesondere das Chlor durch Wasserstoff, aber auch durch andere Reste, wie den des Phenylhydrazins, zu ersetzen, werden im hiesigen Institute von anderer Seite weitergeführt; ebenso sind Versuche im Gange, der Acetochlorhydrose ähnliche Verbindungen aus Galaktose und anderen Zuckern darzustellen.

Experimenteller Theil.

Die Pentacetylglucose ist nach der Vorschrift, die Königs und Erwig[3] gegeben haben, dargestellt worden. Versuche, die Acetylierung statt mit Chlorzink mit concentrierter Schwefelsäure zu beschleunigen, gaben minder günstige Ausbeuten.

Was den Schmelzpunkt anbelangt, habe ich gefunden, dass ein ganz reines Präparat, welches, nicht zu langsam erhitzt, bei 111° schmilzt, bei allzu vorsichtigem Ansteigen der Temperatur bis um 5° niedriger schmelzen kann.

---

[1] Rec. trav. chim., 11, 106.

[2] Bull (3), 12, 268.

[3] Berl. Ber., 22, 1464.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt folgendermaßen: 20 *g* Pentacetylglycose werden in 20 cm^3 trockenem Chloroform gelöst, in eine Kältemischung gestellt und hierauf 5 *g* frisch bereitetes Aluminiumchlorid und 12·5 *g*, also mehr als die für 1 Molecüle berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen.

Unter zeitweiligem Schütteln lässt man in der Kältemischung die Temperatur bis zur gewöhnlichen ansteigen. Die Hauptmenge des Pentachlorids und Aluminiumchlorids ist schon nach 24 Stunden verschwunden, der Rest erst nach einigen Tagen. Sonnenlicht befördert die Reaction, man muss aber vor zu starker Erwärmung schützen.

Fügt man zu der chloroformischen Acetatlösung Aluminiumchlorid allein oder Pentachlorid allein, geht keines von ihnen in Lösung.

Das Reactionsproduct wird mit Äther verdünnt, stark abgekühlt, Eisstücke eingetragen, rasch mit kleinen Mengen Eiswasser wiederholt geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet; hierauf abdestilliert, der Rückstand wieder in trockenem Äther gelöst, abermals abdestilliert und hierauf in den Exsiccator über Schwefelsäure, Ätzkali und Paraffin gestellt. Von Zeit zu Zeit wird der Syrup mit Äther verdünnt und die anschießenden Krusten mit einem Glasstabe niedergestoßen.

Der Krystallbrei wird endlich abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen, unter öfterem Verreiben im Exsiccator getrocknet bis er ganz hart geworden und dann aus siedendem Äther umkrystallisiert. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen wird die Ausbeute auf 50% der Theorie gebracht.

Die reine Verbindung krystallisiert aus Äther in dicken Büscheln parallel gestellter Nadeln und schmilzt bei 72 bis 74°, ist in Alkohol, Äther, Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol schwer, in Ligroin fast nicht löslich. Bei gelindem Erwärmen reduciert sie ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung.

Bei $t = 20°$ und $c = 2$ ist in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +165·76°$.

Für Acetochlorhydrose wird $[\alpha]_D = +147°$ angegeben. Da letztere Substanz nach dem von Colley angegebenen Verfahren noch niemals ganz rein erhalten worden ist, beweist die

Differenz im Drehungsvermögen nichts gegen die Identität beider Verbindungen.

Es ist aber bisher nicht gelungen, die nach den Colley-schen Angaben dargestellte Acetochlorhydrose durch Einimpfen mit den von mir dargestellten Krystallen zum Krystallisieren zu bringen.

Bei der Analyse zeigte sich, dass beim Kochen mit Salpetersäure, die Silber gelöst enthielt (1), dieselben Zahlen gefunden wurden wie nach Carius (2).

I. 0·4013 *g* gaben nach (1) 0·1576 *g* AgCl.
II. 0·4744 *g* gaben nach (1) 0·1854 *g* AgCl.
III. 0·2567 *g* gaben nach (2) 0·0979 *g* AgCl.
IV. 0·2022 *g* gaben nach (2) 0·0808 *g* AgCl.
V. 0·1668 *g* gaben mit Bleichromat 0·2794 *g* CO_2 und 0·0802 *g* H_2O.
VI. 0·1505 *g* gaben mit Bleichromat 0·2526 *g* CO_2 und 0·0736 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_7ClO_5(C_2H_3)_4$	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C	45·86	—	—	—	—	45·68	45·77
H	5·18	—	—	—	—	5·35	5·43
Cl	9·69	9·71	9·66	9·44	9·88	—	—

Reduction.

20 *g* reine Acetochlorhydrose wurden in 1500 *g* Eisessig gelöst, dem etwas Anhydrid zugefügt war, und bei 50 bis 60° allmählich ein Gemisch von Zinkstaub und reduciertem Eisen eingetragen. Nach je etwa 8 Stunden wird von den abgeschiedenen Metallacetaten abfiltriert und dann das Eintragen fortgesetzt. In etwa 3 Tagen ist in einer mit Äther ausgeschüttelten Probe Chlor nicht mehr nachweisbar, wenn auch die Reduction, wie sich zeigte, noch nicht beendet ist. Man destilliert sodann im Vacuum ab, löst den Rückstand in Äther, wäscht einigemale mit Wasser, trocknet mit Glaubersalz und verfährt, um Krystallisation zu erhalten, im wesentlichen wie beim Chlorderivat angegeben ist.

Die schließlich erhaltenen Krystalle werden durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem trockenen Äther von anhaftenden

chlorhältigen Verunreinigungen befreit, wobei der Schmelzpunkt schließlich bei 131 bis 132° stehen bleibt. Auch durch Lösen in Benzol und Fällen mit Äther kann umkrystallisiert werden.

Die Verbindung ist in kaltem Äther schwer, leicht in heißem löslich, leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Alkohol, schwieriger in Essigsäure und Anhydrid, nicht in Ligroin oder kaltem Wasser, spurenweise in heißem.

Sie reduciert bei gelindem Erwärmen Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung. Eine Phenylhydrazinverbindung darzustellen wollte nicht gelingen.

I. 0·1426 *g* gaben 0·2588 *g* CO_2 und 0·0702 *g* H_2O.
II. 0·1866 *g* gaben 0·3364 *g* CO_2 und 0·0929 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	49·49	49·16
H	5·48	6·43

Für eine Verbindung, die aus der Acetochlorhydrose durch Austausch von Cl gegen H (1), beziehlich gegen Acetoxyl entsteht (2), berechnen sich:

	(1)	(2)
C	49·49	50·58
H	5·64	6·05

Die Acetylbestimmung wurde durch Kochen mit $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge ausgeführt.

I. 0·2040 *g* mit 70 *cm*³ $^1/_{10}$ Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 97·50 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH.
II. 0·2039 *g* mit 70 *cm*³ $^1/_{10}$ Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 95·78 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH.
III. 0·2008 *g* mit 70 *cm*³ $^1/_{10}$ Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 95·62 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
Acetyl	55·25	54·31	54·86

Für die Formel (1), beziehlich (2) berechnet sich:

Acetyl ......51·8 65·0%

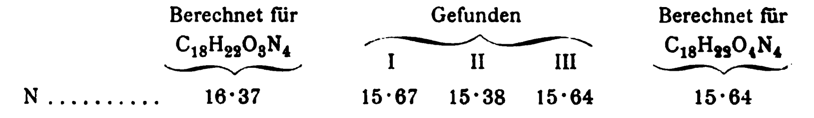
Die vermeintlich durch Reduction erhaltene Verbindung ist also nach diesen Analysendaten durch Austausch des Chlors gegen Acetoxyl entstanden und wäre dem Schmelzpunkte nach identisch mit dem α-Glucosepentacetat von Franchimont und Tanret.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, genauem Ausfällen mit reinem Ätzbaryt und Eindampfen im Vacuum entstand ein Syrup von nicht charakteristischem Geschmack, der mit Phenylhydrazin und Essigsäure nach kurzem Erwärmen ein Osazon in gelben Nädelchen abschied, die sich aus 50% Weingeist ohne Schwierigkeit umkrystallisieren lassen, in Wasser aber, sowie in starkem Alkohol äußerst schwer löslich sind.

Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit 200° ermittelt.

I. 0·2307 *g* gaben 32·9 cm^3 N bei 20° und 731 *mm*.
II. 0·1252 *g* gaben 17·6 cm^3 N bei 22° und 731·5 *mm*.
III. 0·2590 *g* gaben 36·5 cm^3 N bei 19·2° und 734 *mm*.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_3N_4$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N	16·37	15·67	15·38	15·64	15·64

Das Osazon ist deshalb als Phenylglucasazon anzusprechen.

Notiz über das Tautocinchonin

von

Friedrich Langer.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

v. Cordier hat bei Wiederabspaltung von Bromwasserstoffsäure aus Hydrobromcinchonin neben anderen Basen ein von ihm Tautocinchonin benanntes Alkaloid erhalten, welches bei großer Ähnlichkeit mit dem Cinchonin doch so bestimmte und bei sorgfältiger Fractionierung sich nicht verändernde Unterschiede zeigte, dass es als selbständiges Individuum aufgefasst werden musste. Ich verweise in dieser Beziehung auf die von Cordier gemachten Angaben.[1]

Über die Individualität des Tautocinchonins stießen aber später infolge von Beobachtungen, die Prof. Skraup bei der Hydrobromverbindung des β-*i*-Cinchonins gemacht hatte, Zweifel auf.

Während nämlich die Hydrojodverbindung von β-*i*-Cinchonin sich in allen Stücken der des Cinchonins nicht nur in physikalischer Beziehung ganz gleich verhielt, sondern auch in chemischer, und bei der Wiederabspaltung von Jodwasserstoff ebenso α-*i*-Cinchonin und Allocinchonin gab wie die Cinchoninhydrojodverbindung, zeigte sich bei der Hydrobromverbindung der auffällige Unterschied, dass die des β-*i*-Cinchonins zwar in physikalischer Beziehung der des Cinchonins auch zum Verwechseln ähnlich war, mit Silbernitrat zersetzt, aber nicht eine Base von den Eigenschaften des Tautocinchonins gab, sondern

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 471.

statt dieser eine Verbindung, die, was Löslichkeit und Schmelzpunkt betrifft, weit mehr dem Allocinchonin glich.

Dieser Umstand veranlasste mich, gelegentlich der Darstellung von δ-Cinchonin aus Hydrobromcinchonin das nach v. Cordier hiebei mitentstehende Tautocinchonin näher zu untersuchen, und gelangte ich hiebei zu dem Resultate, dass dieses nicht einheitlich sei, sondern ein mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln allerdings bisher unzerlegbares Gemisch ist.

Zur Darstellung des Trihydrobromcinchonins habe ich wie Cordier käufliches Cinchonindibromhydrat und außerdem ein von mir dargestelltes benützt, welches aus mehrfach aus Weingeist umkrystallisiertem Cinchonindisulfat ($C_{19}H_{22}N_2O . H_2SO_4 + 3Aq$) bereitet war. Das aus beiden Präparaten abgeschiedene Cinchonin zeigte, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 260 und gab bei der Elementaranalyse scharf stimmende Zahlen.

Zunächst wurde das Tautocinchonin aus dem Handelsproducte untersucht. Die von Cordier gemachten Angaben wurden im wesentlichen bestätigt gefunden. Nur fand ich, dass zur Spaltung der Hydrobrombase mit Silbernitrat letzteres im Überschusse nöthig ist. Vermuthlich liegt bei Cordier, der die theoretische Menge angibt, ein Schreibfehler vor. Die in Äther schwer lösliche Fraction der bromfreien Basen zeigte, durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Fractionen zerlegt, Schmelzpunkte, die zwischen 240 und 250° lagen, und die nach Überführung in das Sulfat und Wiederabscheidung sich bis auf 261° erhöhten.

Das Trihydrobromcinchonin, dessen Bromgehalt 43·95% gegen 44·67 der Theorie war, wurde nun mehrfach umkrystallisiert, und zwar derart, dass die kochend gesättigte, wässerige Lösung mit dem gleichen Volum constant siedender Bromwasserstoffsäure vermischt wurde.

Nach dem ersten Umkrystallisieren stieg der Bromgehalt auf 44·59% und änderte sich dann nicht mehr; in Löslichkeit der Salze, sowie der Hydrobrombase und deren Schmelzpunkt waren aber schon nach dem ersten Umkrystallisieren Unterschiede nicht zu bemerken.

Dagegen verliefen die Spaltungen mit Silbernitrat wesentlich anders. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren war die Menge der in Äther unlöslichen Base geringer geworden und die Schmelzpunkte der beim Umkrystallisieren mit Alkohol erhaltenen Fractionen etwas niedriger, wie früher zu bemerken war.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren war der Unterschied noch größer.

11 *g* Hydrobrombase, mit 10 *cm*³ 18procentiger HNO_3 in verdünntem Alkohol gelöst, mit Silber entbromt, hierauf durch Eindampfen von Alkohol befreit und im Schütteltrichter mit Äther und Ammoniak geschüttelt, gaben 1·5 *g* in Äther nicht lösliche Base. Der Ätherrückstand, mit 50procentigem Alkohol aufgenommen, schied 1·5 *g* Base ab.

Die erste, in das Sulfat verwandelt, wieder abgeschieden und aus Alkohol krystallisiert, gab Fractionen, deren Schmelzpunkt von 225 bis 235° anstieg. Die zweite gab ein in haarweichen Nadeln krystallisierendes Sulfat, das bei 20° 98 Theile Wasser zur Lösung brauchte, daher weit schwerer löslich ist als für das Tautocinchonin angegeben ist, aus der eine Base vom Schmelzpunkte 218·5° resultierte, was für das Allocinchonin stimmt.

Es schien daher, als wenn dem käuflichen Cinchonindihydrobromid eine Verunreinigung anhaftet, aus welcher die höher schmelzende Base entsteht, und als wenn reines Cinchonin von in Äther oder Alkohol schwerer löslichen Basen im wesentlichen vorwiegend Allocinchonin liefern würde.

Hierüber mussten die Versuche mit dem aus ganz reinem Cinchoninsulfat bereiteten Präparate Aufschluss bringen.

Aus 200 *g* reinem Cinchonindibromhydrat waren nach dem Erwärmen mit 2 Volum Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·49 in erster Krystallisation 125 *g* Trihydrobromcinchonin entstanden.

Das Salz enthielt 44·52 % Br, berechnet 44·67. Die aus dem Salze abgeschiedene Base $C_{19}H_{23}BrN_2O$ enthielt 20·87 % Br, berechnet 21·31, der Schmelzpunkt lag bei 182°.

Die Löslichkeit des Salzes und der Base differierten so gut wie nicht von dem der Präparate, die aus käuflichem Cinchoninsalze dargestellt waren.

Die Spaltung mit Silberlösung erfolgte aber wesentlich anders.

20 *g* Trihydrobromcinchonin, in 320 cm^3 Weingeist von 50% gelöst und mit 30 *g* Silbernitrat erhitzt, bis die Abspaltung vollendet war, wurden sodann mit Kochsalz von Silber befreit und mit Ammoniak übersättigt. Nach dem Erkalten waren 3·7 *g* Base ausgefallen, das sind 34% der theoretisch möglichen.

Diese erwiesen sich aber als nahezu reines Allocinchonin.

Mit Schwefelsäure neutralisiert, gaben sie ein in seidenweichen Nadeln krystallisierendes Salz, aus dem die Base abgeschieden bei 214° schmolz, und nach dem Umkrystallisieren bei 217°. Das Sulfat löste sich in 96 Theilen Wasser bei 20°.

9·969 *g* Lösung hinterließen 0·102 *g*, bei 105° getrocknet.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Löslichkeit 1 : 112.

3·9877 *g* Lösung hinterließen 0·0355 *g*, bei 105°.

Ähnliches gilt für die Zersetzung des reinen Hydrobromcinchonins mit alkoholischer Kalilauge, nur ist hier dem Allocinchonin mehr einer höher wie dieses schmelzenden Base beigemischt.

Die hiebei erhaltene, durch 50procentigen Alkohol von δ-Cinchonin und *α-i*-Cinchonin befreite, in Weingeist schwer lösliche Base schmolz nach starkem Erweichen bei 221 bis 236°. Sie gab, mit Schwefelsäure neutralisiert, ein in haarweichen Nadeln krystallisierendes Salz vom Aussehen des Allocinchoninsulfates. Die aus dem Sulfate abgeschiedene Base hatte den Schmelzpunkt 218 bis 227°, als das Salz aber zweimal aus Wasser krystallisiert war, wobei seine Menge nicht wesentlich geringer geworden war, aber nur mehr 218 bis 220°. Also auch durch Kalilauge ist vorwiegend Allocinchonin entstanden.

Es war nun festzustellen, was denn das Tautocinchonin von v. Cordier sei.

Da ganz reines Cinchonin statt einer Base von den Eigenschaften des Tautocinchonins ein Gemisch liefert, das vor-

wiegend Allocinchonin enthält, muss dieses doch auch aus dem käuflichen Cinchoninpräparate gebildet werden, demnach im sogenannten Tautocinchonin enthalten sein, welches aus letzterem ja thatsächlich erhalten worden ist.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, aus dem von v. Cordier herrührenden Präparate Allocinchonin abzuscheiden. Da letzteres ein neutrales Chlorhydrat gibt, das selbst in reinem Zustande schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, gemengt mit anderen Salzen aber zu amorph bleibenden Syrupen eindunstet, war anzunehmen, dass nach Überführung des Tautocinchonins in das neutrale Chlorhydrat in den leichter löslichen Antheilen sich Allocinchonin anhäufen sollte. Dieses ist nun nicht eingetreten.

Auch die letzten Mutterlaugen des Chlorhydrates von dem von Cordier als reines Tautocinchonin bezeichneten Präparate dunsteten krystallinisch ein und die aus ihnen abgeschiedene Base schmolz ohne weitere Reinigung gegen 240°.

Dafür war zu constatieren, dass das Tautocinchonin sehr erhebliche Mengen von Cinchotin enthält. Hiezu wurde sowohl das Präparat benützt, welches ich aus nicht umkrystallisiertem Trihydrobromcinchonin dargestellt hatte, welches aus käuflichem Cinchonindibromhydrat gewonnen war, als auch das Präparat von Cordier.

Zu diesem Nachweise wurde das verschiedene Verhalten von Cinchotin und des Cinchonins, sowie dessen Isomeren gegen warme Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·76 benützt.

Diese greift nach Beobachtungen von Skraup bei Wasserbadwärme und einstündiger Dauer Cinchotin so gut wie nicht an, während Cinchonin oder Allocinchonin dabei zum Theile sulfoniert, zum anderen Theile in ein Basengemisch übergeführt werden, das zum Unterschiede von Cinchotin in Äther sowohl als in Weingeist von 50% sehr leicht löslich ist.

Bei solcher Behandlung gelang es nun, aus dem sogenannten Tautocinchonin in verdünntem Alkohol sehr schwer lösliche Basen zu erhalten, welche alle Eigenschaften des Cinchotins hatten, bei 268° schmolzen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Kaliumpermanganat auch nach längerem Stehen

nicht reducierten und, mit rauchender Jodwasserstoffsäure erwärmt, keine additionelle Verbindung gaben.

Aus 2·76 *g* des Tautocinchonins von Cordier wurden 1·2 *g* Cinchotin, also nahezu 40 %, erhalten, welches aber noch kleine Mengen fremder Basen enthielt, da nach längerem Erwärmen mit Jodwasserstoff ein Dijodhydrat auskrystallisierte, dessen Base einen schwachen, aber ganz deutlichen Jodgehalt zeigte.

Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin

von

Friedrich Langer.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Von Jungfleisch und Léger[1] und später von v. Cordier[2] ist unter den Basen, die entstehen, wenn aus dem Hydrobromcinchonin Bromwasserstoff wieder abgespalten wird, eine unter dem Namen δ-Cinchonin isoliert worden, welche durch ihre relative Schwerlöslichkeit in Äther und durch ein sehr schwer lösliches, neutrales Chlorhydrat von den gleichzeitig entstehenden anderen Basen unterschieden ist.

Um sie weiter, als es bisher geschehen, zu charakterisieren, habe ich ihre Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst die Einwirkung von Jodwasserstoff studiert. Die Analysen der erhaltenen Verbindungen ließen sich in keinerlei Weise deuten, wenn die bisher angenommene Zusammensetzung des δ-Cinchonins $C_{19}H_{22}N_2O$ richtig war, und wurde es wünschenswert, diese neuerlich festzustellen. Hiebei hat sich nun gezeigt, dass das δ-Cinchonin mit dem Cinchonin nicht isomer ist, sondern ein Kohlenstoffatom weniger besitzt, zu diesem also in derselben Beziehung steht, wie das Nichin zum Chinin. Skraup[3] hat ja vor längerer Zeit gezeigt, dass, wenn das Hydrojodcinchonin Jodwasserstoff wieder abgibt, neben Chinin und einer dem Chinin isomeren Base, dem Pseudochinin, eine Nichin benannte Base entsteht, welche um ein C-Atom ärmer wie

[1] Compt. rend., CXVIII, 29.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX 466 u. 472.

[3] Monatshefte für Chemie, XIV, 433 ff.

Chinin ist. Für das Nichin ist als charakteristisch angegeben, dass es leicht eine Nitrosoverbindung liefert, und mit Jodwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung, aus welcher nach Abspaltung des Jodwasserstoffs der größte Theil des Nichins wieder regeneriert wird.

Auch das δ-Cinchonin gibt eine Nitrosoverbindung und ein Jodwasserstoffadditionsproduct, welches, mit Silbernitrat zerlegt, wieder in δ-Cinchonin übergeht.

Die Ähnlichkeit beider Basen geht demnach über ihre analoge Entstehung und Zusammensetzung hinaus.

Die Schwierigkeit, größere Mengen von Material zu beschaffen, hat bisher eine weitere Untersuchung gehindert, dafür aber habe ich zwei andere Basen näher untersucht, die Prof. Skraup unter den Verbindungen, die aus Hydrojodcinchonin, beziehlich Hydrochlorcinchonin bei der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff aufgefunden hatte und mir zur genaueren Charakterisierung überließ. Sie ähneln, was Schwerlöslichkeit der freien Base in Äther und Schwerlöslichkeit des sogenannten neutralen Chlorhydrates anbelangt, schon äußerlich dem δ-Cinchonin.

Die Analyse zeigte, dass erstere in ähnlicher Art entstehen dürfte wie Nichin und δ-Cinchonin, denn auch sie ist um 1 C ärmer wie die Muttersubstanz und liefert eine Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction zeigt. Die Base weicht in ihren Eigenschaften vom δ-Cinchonin so wenig ab, dass sie mit diesem identisch sein dürfte. Die Base aus Hydrochlorcinchonin dagegen zeigte dieselbe Zusammensetzung wie Cinchonin, sie gab zwar auch eine Nitrosoverbindung, bei welcher aber die Liebermann'sche Reaction versagte.

In welcher Art die eigenthümliche Abspaltung von einem Kohlenstoffatom aus dem Cinchonin erfolgt, konnte nicht weiter verfolgt werden. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei der Zersetzung des Trihydrojod-δ-Cinchonins (mit überschüssigem Wasser) eine mit Wasserdampf flüchtige, Silberlösung energisch reducierende Substanz entsteht, so wie es von Skraup für die Bildung des Nichins beschrieben worden ist.

Gelegentlich der Darstellung größerer Mengen von Trihydrobromcinchonin habe ich die Mutterlaugen derselben in

der Erwartung aufgearbeitet, aus ihnen δ-Cichonin zu gewinnen, dabei aber nicht unerhebliche Mengen von β,*i*-Cinchonin aufgefunden. Es ist dieses nicht uninteressant, weil diese Base bisher unter den Producten der Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin noch nicht beobachtet worden ist.

Experimenteller Theil.

Das Trihydrobromcinchonin habe ich in der von v. Cordier beschriebenen Weise dargestellt und weiter verarbeitet. Da nach Cordier das δ-Cinchonin reichlicher auftritt, wenn die Zerlegung des Hydrobromcinchonins mit Silbernitrat erfolgt, wurde ausschließlich dieses verwendet. Die Isolierung des δ-Cinchonins nach den Angaben von Cordier bereitet keine Schwierigkeit. Die aus mehrfach umkrystallisiertem Chlorhydrat abgeschiedene Base, aus Äther krystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 141·5 und $[\alpha]_D = 139°$.

Die Mutterlaugen des Trihydrobromcinchonins wurden eingeengt, so lange sie noch leicht krystallisierten. Als dieses nicht mehr der Fall war, wurde mit Wasser verdünnt, von der beträchtlichen Abscheidung (Trihydrobromcinchonin?) abfiltriert, mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und dann Ammoniak bis zum Vorwalten zugegeben und von der ausgefällten Base wieder abfiltriert. Das Filtrat wurde durch Eindampfen von Alkohol befreit und sodann unter Zusatz von Ätzkali ausgeäthert, wobei eine bei 253° schmelzende Base unlöslich ausfiel. Der Rückstand der Ätherlösung wurde in das neutrale Chlorhydrat und, da dieses nicht krystallisierte, in das saure Jodhydrat verwandelt. Die Mutterlauge von dem umkrystallisierten α,*i*-Cinchoninjodhydrat wurde endlich wieder ausgeäthert. Das aus dem Äther durch Neutralisation erhaltene Chlorhydrat krystallisierte nun. Die aus trockenem Äther umkrystallisierte Base hatte aber den Schmelzpunkt von 126°, den sie nicht mehr änderte, und die specifische Drehung von —52°, wodurch sie sich als β,*i*-Cinchonin zeigte. Die Mutterlaugen, weiter untersucht, schieden δ-Cinchonin nicht ab; dieses scheint also direct bei der Einwirkung von Brom-

wasserstoffsäure auf Cinchonin nicht oder nur in verschwindenden Mengen zu entstehen.

Zusammensetzung des δ-Cinchonins.

Das neutrale Chlorhydrat wurde mehrfach aus heißem Wasser krystallisiert und beim Erkalten der heißgesättigten Lösung in feinen, weißen, seideglänzenden Nädelchen, beim langsamen Verdunsten in langen, spröden, schwachgelben Prismen erhalten.

v. Cordier hat in dem Salze nur 1 Molecül gefunden, Jungfleisch und Léger dagegen $1^1/_2$. Auch ich habe $1^1/_2$ Molecüle beobachtet.

I. 0·2344 *g* verloren bei 105° 0·0169 *g* H_2O.
II. 0·1600 *g* verloren bei 105° 0·0135 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)+1^1/_2H_2O$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl)+1^1/_2H_2O$
H_2O	7·21	8·44	7·54	7·81

0·3174 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·1363 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	$C_{18}H_{22}N_2O.HCl$
Cl	10·67	10·71	11·12

Die aus gereinigtem Chlorhydrat abgeschiedene Base, aus Äther umkrystallisiert, schmolz bei 141·5 bis 142°. In Alkohol (specifisches Gewicht 0·7936 bei 20°) mit $p = 1$ und $t = 20°$ gelöst, war in der ersten Krystallisation $[\alpha]_D = +141·33$, in der zweiten +139·45. Unter denselben Verhältnissen haben v. Cordier +139·33, v. Arlt 140·7° gefunden, Jungfleisch und Léger für $p = 1$ und $t = 17$ aber +125·2.

Die bei 100° getrocknete Base gab, wie schon eingangs erwähnt worden ist, Zahlen, welche von der von Jungfleisch und Léger aufgestellten Formel erheblich abweichen.

I. 0·1471 *g*, im offenen Rohre verbrannt, gaben 0·4127 *g* CO_2 und 0·1110 *g* H_2O.
II. 0·1682 *g*, im Bayonnetrohre verbrannt, gaben 0·4700 *g* CO_2 und 0·1227 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{18}H_{22}N_2O$	$C_{19}H_{22}N_2O$
C	76·51	76·18	76·51	77·47
H	8·37	8·10	7·87	7·55

Zur Controle habe ich eine Elementaranalyse von Cinchonin ausgeführt, welche mir mit der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ gut übereinstimmende Werte gab.

Die beobachteten Differenzen sind größer als die gewöhnlichen Versuchsfehler, aber nicht groß genug, um jeden Irrthum ausschließen zu können.

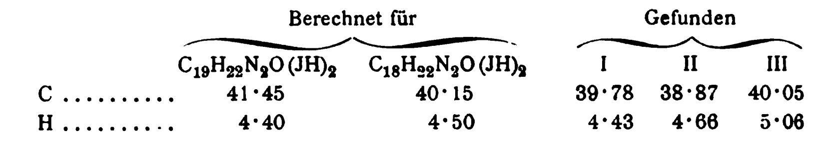
Bei den meisten Salzen sind die Differenzen der Zahlen für die beiden Formeln auch nicht sehr groß (so vom Chlorhydrat), am erheblichsten noch bei dem zweifach jodwasserstoffsauren Salze, das ich nach zwei Methoden, nämlich durch Fällen der salzsauren Lösung mit Jodkalium und Sättigen mit der für 2 Molecüle berechneten Menge Jodwasserstoff dargestellt habe.

Saures Jodhydrat. 3·3 *g* neutrales Chlorhydrat, mit 10 cm^3 Normal-Salzsäure gelöst und mit einer concentrierten Lösung von 5 *g* Kaliumjodid versetzt, schieden ein schmutziggelbes, grobes Krystallpulver ab. Es löst sich sehr leicht in heißem Wasser und bleibt beim Erkalten reichlich darin gelöst, obgleich es mit kaltem Wasser nicht leicht in Lösung geht. Die aus der erkalteten Lösung ausfallenden Krystallblättchen (unter dem Mikroskope sieht man kleine Drusen) schmelzen bei 227·5 bis 228° und verändern den Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Denselben Schmelzpunkt von 228° zeigte auch das aus freier Base durch Lösen in 2 Molecülen JH erhaltene Salz. Bei einer anderen Bereitung mit Jodkalium stieg jedoch der Schmelzpunkt direct auf 232°, wo er auch nach zweimaligem Umkrystallisieren verblieb.

a) Dijodhydrat, dargestellt mit Jodkalium, lufttrocken:

I. 0·1499 *g* gaben 0·2186 *g* CO_2 und 0·0598 *g* H_2O.
II. 0·2583 *g* gaben 0·3681 *g* CO_2 und 0·1083 *g* H_2O.
III. 0·2027 *g* gaben 0·2977 *g* CO_2 und 0·0924 *g* H_2O.

In 100 Theilen:



	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	I	II	III
C	41·45	40·15	39·78	38·87	40·05
H	4·40	4·50	4·43	4·66	5·06

0·1719 *g* gaben 0·1552 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
J	46·13	47·15	48·80

Beim Trocknen bei 105° hatten 0·7309 *g* nur 0·0007 *g* verloren; Krystallwasser ist also nicht vorhanden.

b) Dijodhydrat aus Base mit Jodwasserstoffsäure:

0·2836 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·4252 *g* CO_2 und 0·1598 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
C	41·45	40·15	40·80
H	4·40	4·50	6·25

0·2364 *g* gaben 0·2070 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
J	46·13	47·15	47·32

Also auch das saure Jodhydrat gibt Zahlen, welche für die Formel $C_{18}H_{22}N_2O$ des δ-Cinchonins besser passen als für $C_{19}H_{22}N_2O$.

Um weitere Belege für die Formulierung des δ-Cinchonins zu gewinnen, wurde die Darstellung einer Additionsverbindung mit Jodwasserstoff versucht.

Addition von JH an das Dijodhydrat.

Das δ-Cinchonindijodhydrat löst sich nur in einem großen Überschusse von ganz concentrierter Jodwasserstoffsäure

(specifisches Gewicht 1·95) auf und fällt dann beim Erwärmen bald als Additionsproduct aus. Um vollständige Lösung zu erzielen, muss die Substanz feinst gepulvert und mindestens das fünfzehnfache Gewicht der Säure genommen werden. Die Addition erfolgt ziemlich schwierig und wurde deshalb 8 Stunden auf wallendem Wasserbade unter kräftigem Umschütteln erhitzt. Das nach dem Erkalten krystallinisch ausgefallene, lichtgelbe Additionsproduct wird abgesaugt und aus dem Filtrate durch Abdestillieren im Vacuum eine weitere Menge eines ganz ähnlichen Productes erhalten. Beide sind Gemenge von unverändertem jodwasserstoffsauren Salz und der Trihydrojodverbindung. Beim systematischen Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol scheidet sich zunächst letzteres ab und erhöht sich der anfängliche Schmelzpunkt von etwa 234° auf 243 bis 244°.

Die Mutterlaugen wurden unter Einleiten von SH_2 eingedampft und aus ihnen noch eine kleine Partie bei 240° schmelzender Substanz erhalten. Der beträchtliche Rest schmilzt dann bei 228° und ist das unveränderte Dijodhydrat des δ-Cinchonins.

Durch nochmaliges Erhitzen mit Jodwasserstoff erhält man aus ihm neue Mengen der Trihydrojodverbindung. Diese ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in 50procentigem und in absolutem Alkohol, am schwierigsten in einem Gemische von gleichen Theilen Wasser und Jodwasserstoffsäure.

Aus diesem Gemische fällt sie in zu Büscheln und Warzen gruppierten Nädelchen aus, aus Wasser und Weingeist in feinen Blättchen und Täfelchen. Während sich das JH-Additionsproduct von gewöhnlichem Cinchonin in etwa 13 Theilen heißen und in etwa 130 Theilen kalten, 50procentigen Weingeistes löst, löst sich das Additionsproduct von δ-Cinchonin in 4 Theilen heißen und in 30 Theilen 50procentigen Weingeistes.

Analysen:

I. 0·1832 *g* Substanz gaben, bei 110° getrocknet, im Gooch'schen Tiegel 0·1960 *g* AgJ.

II. 0·2585 *g* gaben 0·2732 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_3$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_3$	I	II
J.............	56·13	57·15	57·87	57·18

I. 0·2424 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·2882 *g* CO_2 und 0·0822 *g* H_2O.
II. 0·2717 *g* gaben, bei 110° getrocknet, 0·3257 *g* CO_2 und 0·0978 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_3$	$C_{18}H_{22}N_2O)JH)_3$	I	II
C.............	33·63	32·44	32·42	32·68
H.............	3·72	3·79	3·77	4·00

Auch die Analysen der Trihydrojodverbindung stimmen viel besser zu der Formel mit 18 als zu der mit 19 Kohlenstoffatomen.

Hydrojod-δ-Cinchonin. Reibt man das saure jodwasserstoffsaure Hydrojod-δ-Cinchonin (Trihydrojodverbindung) mit Ammoniak an, so scheidet sich die freie Hydrojodbase als weißes Pulver aus, das sich leicht in Alkohol löst, durch reichlichen Zusatz von Wasser aus demselben wieder ausfällt, an der Luft jedoch sich bald zu einem Harzklümpchen zusammenballt. Es gelang nicht, es krystallisiert zu erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure gelöst, schied es mit Silbernitrat versetzt nach kurzem Kochen reichlich Jodsilber ab.

Spaltung des Hydrojod-δ-Cinchonins mit Silbernitrat. Das Additionsproduct wurde mit möglichst wenig heißem, 50procentigen Weingeist gelöst und hiezu eine Lösung von 4 Molecülen Silbernitrat in der geringsten Menge 50procentigen Weingeistes unter Umschütteln eingegossen.

Nach zweistündigem Erhitzen am wallenden Wasserbade war eine pipettierte Probe jodfrei, es wurde zunächst durch Kochsalzlösung das Silber ausgefällt und zum Filtrat Ammoniak, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, solange zugefügt, bis es deutlich nach demselben roch. Die über Nacht stehen gelassene Flüssigkeit hatte nur eine ganz geringe Menge eines bräunlichen Harzes abgeschieden.

Nach Filtration wurde dieselbe mit Äther zweimal ausgeschüttelt, bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches eingedampft und nochmals ausgeäthert.

Der Ätherrückstand, mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, krystallisierte allmählich. Dieses neutrale Chlorhydrat war durch ein braunes Harz verunreinigt, welches durch wiederholtes Anreiben mit möglichst wenig Alkohol entfernt wurde. Ich erhielt aus 10 *g* Trihydrojodid 2·5 *g* eines noch schwach braun gefärbten Chlorhydrates, welches sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ und welches die Form des δ-Cinchoninchlorhydrats zeigte.

Aus dem so gereinigten Chlorhydrat, 1·3 *g*, wurde die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und auskrystallisieren gelassen, nachdem der Äther mit Pottasche getrocknet war.

Die Base zeigte den Schmelzpunkt von 140·4° und bei $p = 1\%$ und $t = 20°$ in alkoholischer Lösung (specifisches Gewicht des Alkohols 0·7936 bei 20°), $[\alpha]_D = 133·75°$.

Der Rest der Base wurde neuerdings ins neutrale Chlorhydrat verwandelt, welches vollständig farblos auskrystallisierte.

0·2930 *g* verloren bei 105° 0·0235 *g*; hierauf verloren 0·1920 *g* des bei 105° getrockneten Chlorhydrates im Vacuum bei 100° 0·0006 *g*, im ganzen verloren also 0·2930 *g* 0·0243 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)+1^1/_2H_2O$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl)+1^1/_2H_2O$	
$1^1/_2H_2O$.	7·54	7·81	8·29

0·1914 *g* gaben 0·4763 *g* CO_2 und 0·1238 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl)$	
C	68·93	67·77	67·87
H	7·02	7·25	7·07

Die aus der Trihydrojodverbindung mit Silbernitrat abgeschiedene Base ist also zweifellos regeneriertes δ-Cinchonin.

Aus dem Nichin hat Skraup nach Überführung in die Trihydrojodverbindung und Zerlegen dieser mit alkoholischem

Ätzkali neben viel regeniertem Nichin eine diesem isomere Base erhalten. Ob beim δ-Cinchonin in analoger Weise eine Umlagerung stattfindet, konnte nicht constatiert werden, da die Mutterlaugen des Chlorhydrates amorph blieben.

Nach den Untersuchungen von Skraup gibt das Nichin eine Nitrosoverbindung. Auch aus dem δ-Cinchonin ist eine solche darstellbar.

Nitroso-δ-Cinchonin. 3 *g* neutrales δ-Cinchoninchlorhydrat wurden mit 0·9 cm^3 Normal-Salzsäure in das saure Salz verwandelt, hiezu 0·9 cm^3 concentrierter Salzsäure und 30 cm^3 Wasser gefügt. In diese Lösung wurde unter Eiskühlung portionenweise etwas mehr als die Hälfte des Volums derselben einer 25procentige Natriumnitritlösung eingebracht. Es bildet sich zuerst nur eine Trübung, die jedoch mit der zunehmenden Menge des Nitrits sich vermehrt, bis sich ein lichtgelbes Harz ausscheidet. Das abgeschiedene Harz löste sich leicht in 96procentigem Alkohol, durch das gleiche Volum Wasser wurde es wieder ausgefällt. Äther bewirkt in der alkoholischen Lösung wohl eine Fällung, die jedoch nicht krystallinisch ist.

Sowohl das Harz, als die Lösung, aus der es sich abgeschieden hatte, gaben mit Natriumcarbonat eine in Äther lösliche Abscheidung.

Die durch Natriumcarbonat aus der Harzlösung gefällte Base wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit trockenem Natriumsulfat entwässert, hierauf der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Base krystallisierte nicht, konnte aber aus der trocken-ätherischen Lösung mittels Ligroin als zerreibliches Pulver gefällt werden.

Auch dieses Harz blieb unter allen Umständen amorph.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Resultate:

I. 0·2522 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben 0·6151 *g* CO_2 und 0·1668 *g* H_2O.
II. 0·1622 *g* gaben 0·3950 *g* CO_2 und 0·1096 *g* H_2O.
III. 0·1112 *g* gaben 0·2767 *g* CO_2 und 0·0786 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O(NO)$	Gefunden		
		I	II	III
C	69·37	66·52	68·30	67·86
H	6·78	7·35	7·50	7·90

I. 0·1949 *g*, bei 723 *mm* Barometerdruck und 18° Zimmertemperatur, gaben 23·6 cm^3 N.
II. 0·1183 *g*, bei 721 *mm* und 19°, gaben 14·4 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O(NO)$	Gefunden I	Gefunden II
N	13·53	13·31	13·27

Ein Theil der Base wurde in Äther gelöst, dieser mit Natriumsulfat getrocknet, hierauf mit leichtflüchtigem Ligroin gefällt, das Abgeschiedene in trockenem Äther wieder aufgenommen und wieder ausgefällt. Zum Krystallisieren kam sie auch hier nicht. Die Elementaranalyse ergab aber leidlich stimmende Zahlen.

0·2809 *g* gaben, im Vacuum getrocknet, 0·7091 *g* CO_2 und 0·1912 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O(NO)$	Gefunden
C	69·37	68·82
H	6·78	7·56

Die Base gibt die Liebermann'sche Reaction sehr deutlich, ähnelt also auch in dieser Beziehung dem Nichin.

Base aus Hydrojodcinchonin.

Prof. Skraup theilte mir über die Gewinnung dieser Base mit: »Nach Zersetzung des Hydrojodcinchonins in verdünntem Weingeist mit Silbernitrat wird zuerst durch Ammoniak Allocinchonin ausgefällt, das Filtrat vom Alkohol befreit und ausgeäthert, der Ätherrückstand sodann in das saure Jodhydrat übergeführt und dieses aus Äther umkrystallisiert. Beide Mutterlaugen werden sodann mit Ätzkali alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert, der Ätherrückstand sodann mit Salzsäure neutralisiert und zum dünnen Syrup gedampft. Nach mehr oder weniger langem Stehen scheidet sich in Blättchen ein Chlorhydrat aus, das in kaltem Wasser schwer löslich und aus Wasser leicht umzukrystallisieren ist.

Die wässerige Lösung des Salzes, mit Äther überschichtet, gibt mit Ammoniak zersetzt die Base leicht an Äther ab und

scheidet sich nach dem Trocknem mit Ätzkali und Concentrieren in hübschen Nädelchen ab, die bei 142° schmelzen und in absolutem Alkohol gelöst für $p = 1$ und $t = 20$, Drehung $[\alpha]_D = +128 \cdot 9$ geben, also bis auf den etwas verschiedenen Habitus des Chlorhydrates dem δ-Cinchonin sehr ähnlich sind.«

Die Elementaranalysen wurden zum Theile im offenen Rohre (Analyse 1 und 2), zum Theile im Schnabelrohre (3 und 4) vorgenommen, da in ersterem die völlige Verbrennung schwierig erfolgt.

I. 0·1624 *g* gaben 0·4508 *g* CO_2 und 0·1090 *g* H_2O.
II. 0·0830 *g* gaben 0·2300 *g* CO_2
III. 0·1341 *g* gaben 0·3735 *g* CO_2 und 0·1081 *g* H_2O.
IV. 0·0882 *g* gaben 0·2464 *g* CO_2 und 0·0710 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$C_{19}H_{22}N_2O$	$C_{18}H_{22}N_2O$
C	75·70	75·55	75·95	76·19	77·47	76·51
H	7·45	—	8·95	8·94	7·55	7·87

Wird die Base mit reiner Jodwasserstoffsäure neutralisiert, so erhält man ein in kaltem Wasser schwierig lösliches Jodid in hübschen, dick zulaufenden Nädelchen.

0·1902 *g* Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1070 *g* AgJ.
0·2000 *g* Salz, bei 110° getrocknet, gaben 0·3820 *g* CO_2 und 0·1254 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O.HJ$	Gefunden
C	52·66	52·10
H	5·66	6·96
J	30·93	30·37

Das Platinsalz krystallisiert schwierig und gab keine scharf stimmenden Analysenwerte.

Wird das Chlorhydrat, so wie es früher für das δ-Cinchonin beschrieben ist, mit Natriumnitrit behandelt, so fällt ein harziges Salz aus, das, in der dort weiter beschriebenen Weise mit Soda zerlegt, eine amorphe Nitrosoverbindung liefert, welche die Liebermann'sche Reaction sehr schön gibt.

Base aus Hydrochlorcinchonin.

Prof. Skraup hat diese in folgender Weise isoliert:

»Das Hydrochlorcinchonin wurde, so wie es v. Arlt beschrieben hat, mit alkoholischer Kalilauge zersetzt und aus demselben in der dort angegebenen Weise die in Alkohol schwer löslichen Basen und sodann das α, i-Cinchonin als Dijodhydrat abgeschieden. Die Mutterlaugen desselben, mit sehr viel Äther überschichtet und mit Ätzkali zerlegt, gab neben in Äther unlöslichen, halb teigigen Basen ziemlich viel ätherlösliche, deren Salze durchwegs amorph blieben. Als aber die ätherische Lösung, mit Ätzkali getrocknet, längere Zeit sich überlassen blieb, fiel ein körniges Pulver ab, dessen Mutterlauge, vorsichtig concentriert, noch weitere Mengen abschied. Die Hauptmenge der Basen blieb aber amorph in der ätherischen Mutterlauge.

Die aus Äther krystallisierte Base gibt ein in kaltem Wasser auffallend schwer lösliches, neutrales Chlorhydrat, das aus heißem Wasser in Blättern auskrystallisiert, die meist rosettenförmig angeordnet sind.

Die Base ist in Äther sehr schwer löslich. Wird die Salzlösung mit Äther und Ammoniak überschichtet und geschüttelt, so löst sich die Base in jenen wohl vorübergehend auf, fällt aber bald größtentheils wieder aus. Der Schmelzpunkt erhöht sich beim Umkrystallisieren aus Äther auf 170·5 bis 171°, um dann constant zu bleiben.

Für $p = 1$ und $t = 20°$ ist in absolutem Alkohol $[\alpha]_D = -7·00$.«

I. 0·1506 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·4290 *g* CO_2 und 0·1054 *g* H_2O.
II. 0·2425 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·6866 *g* CO_2 und 0·1592 *g* H_2O.
III. 0·1287 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3672 *g* CO_2 und 0·0920 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
	I	II	III	
C	77·70	77·22	77·82	77·47
H	7·83	7·30	7·95	7·55

Die Base ist demnach dem Cinchonin isomer und nicht dem δ-Cinchonin. Merkwürdigerweise gibt sie aber, unter denselben Umständen wie letzteres mit Natriumnitrit behandelt, eine amorphe Abscheidung, die sich in vielen Stücken der nitrosierten Verbindung aus δ-Cinchotin ähnlich verhält, die Liebermann'sche Reaction aber nicht zeigt.

Das Platindoppelsalz der Base gab bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen.

Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure

von

Zd. H. Skraup,
w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Die Regelmäßigkeiten, die sich für die Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren ergeben hatten,[1] legten es nahe, die Untersuchung auf andere Fälle auszudehnen, und wurde zunächst die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinchonin in Angriff genommen. Dabei hat sich herausgestellt, dass sie im wesentlichen ganz ähnliche Verhältnisse darbietet, wie sie bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure gelten.

Die Reaction zwischen Cinchonin und Schwefelsäure ist schon mehrfach studiert worden. Schützenberger[2] hat angegeben, dass rauchende Schwefelsäure eine Sulfonsäure liefert, welche nach seiner Analyse des Barytsalzes die einfachste Formel $C_{19}H_{21}N_2O.SO_3H$ haben muss, die aber in der Literatur mehrfach, so auch im »Beilstein« mit der unrichtigen Formel $(C_{19}H_{21}N_2O)_2SO_3$ angeführt wird.

Später zeigten Jungfleisch und Léger,[3] dass beim Kochen von Cinchonin mit mäßig verdünnter, 50procentiger Schwefelsäure eine Umlagerung in verschiedene isomere Basen und gleichzeitig die Bildung von Oxycinchonin eintritt.

Gleichzeitig fand O. Hesse,[4] dass die Isomerisierung bei Anwendung von concentrierter Schwefelsäure schon in der

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, 585.

[2] Journal für prakt. Chemie, 75, 255.

[3] Bull., 49, 747.

[4] Liebigs Ann., 243, 150.

Kälte eintritt. Späterhin machte Hesse[1] auch die wichtige Beobachtung, dass die Umlagerung in verschiedenen Stufen erfolgt, dass zunächst α,i-Cinchonin (das Cinchonilin von Jungfleisch und Léger), späterhin erst β,i-Cinchonin (Cinchonigin von Jungfleisch und Léger) entsteht, und zeigte außerdem, dass die Ausbeute an den Basen so gering ist, dass neben der Isomerisierung gleichzeitig Sulfonierung erfolgen müsse. Hesse[2] nimmt an, dass bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure zunächst Isobasen, also α- und β,i-Cinchonin entstehen, die aber bald verschwinden, und deshalb geschlossen, dass die gebildete Sulfonsäure nicht ein Derivat des Cinchonins, sondern der Isobasen ist.

Nach den im folgenden beschriebenen Beobachtungen dürfte diese Annahme aber nur theilweise richtig sein und für Schwefelsäure geringerer Concentration bestimmt nicht zutreffen.

Bei Verfolgung des genannten Themas hat sich vorerst herausgestellt, dass Schwefelsäure nicht bloß concentriert und kalt, sondern bei jeder Concentration und Temperatur aus Cinchonin vorerst α,i-Cinchonin bildet, dass diese Umlagerung aber immer dann erst zu beobachten ist, wenn gleichzeitig ein anderer Theil des Cinchonins sulfoniert worden ist, und unabhängig von Zeit, Concentration und Temperatur schreiten die zwei Processe der Umlagerung und Sulfonierung gleichmäßig vorwärts, ganz so wie bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff die Umlagerung in α,i-Cinchonin und additioneller Bindung von Halogenwasserstoff.

Diese Übereinstimmung legte es nahe, festzustellen, ob die als Sulfonierung des Cinchonins aufgefasste Veränderung nicht etwa in einer Schwefelsäureaddition, also etwa in der Bildung von Oxysulfonsäure bestehe. Eine solche Annahme würde auch erklären, wieso beim Kochen von Cinchonin mit mäßig verdünnter Schwefelsäure das Cinchonin eine Hydroxylierung erfahren kann, welche Jungfleisch und Léger bestimmt annehmen, Hesse allerdings nicht bestätigen konnte.

[1] Liebigs Ann., 276, 95.

[2] Ebenda, 267, 139.

Denn wie ich gefunden habe, tritt unter genauer Einhaltung der von den zwei französischen Forschern angegebenen Bedingungen schwefelige Säure auch nicht in Spuren auf; die Bildung des Oxycinchonins kann also nicht so erklärt werden, dass zunächst Sulfonierung erfolge, die Sulfonsäure aber dann hydrolytisch unter Bildung von schwefeliger Säure und eines hydroxylierten Cinchonins erfolge, oder dass die Schwefelsäure oxydierend gewirkt hat. Sie wäre aber verständlich, wenn Addition von Schwefelsäure unter Entstehung einer Oxysulfonsäure vor sich geht, und die Oxysulfonsäure hydrolytisch die Sulfogruppe gegen Wasserstoff austauscht.

Der versuchte Nachweis, dass die letztere Auffassung giltig sei, ist vorläufig nicht gelungen. Weder die Sulfonsäure, noch irgend ein Derivat derselben war krystallisiert zu erhalten, und weiterhin zeigte sich, dass bei den Reinigungsversuchen eine Zersetzung in schwefelfreie Producte nicht zu vermeiden war.

Diese von Herrn phil. cand. Swoboda ausgeführten Versuche lehrten aber doch, dass die Zusammensetzung des Kupfersalzes der »Sulfonsäure« von jener, die sich für die Verbindung $(C_{19}H_{21}N_2O.SO_3)_2Cu$ berechnet, weit abweicht, dagegen leidlich für eine Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_5Cu$ stimmt, welche unter anderem auch als basisches Salz einer Cinchoninoxysulfonsäure gedeutet werden kann. Der Gegenstand wird im hiesigen Institute weiter verfolgt.

Ist infolge dieses Misserfolges die Reaction, durch welche ein Theil des Cinchonins »sulfoniert« wird, d. h. praktisch genommen in eine wasserlösliche Verbindung übergeht, nicht klar gestellt, so bleibt doch die Thatsache bestehen, dass diese Reaction stets parallel der Isomerisierung des Cinchonins verlauft.

Diese gleichzeitige Veränderung des Cinchonins in zwei Richtungen verlauft aber durch die Schwefelsäure viel langsamer, als es bei den Halogenwasserstoffsäuren der Fall ist.

Bei diesen war schon bei Concentrationen von 10, beziehungsweise 14 Molecülen im Liter die Reaction leicht nachweisbar. Zehnfach normale Jodwasserstoffsäure hatte nach wenig Minuten schon 60% des Cinchonins, ebenso concentrierte

Bromwasserstoffsäure nach 12 Stunden 28%, vierzehnfach normale Bromwasserstoffsäure hatte nach einer halben Stunde 70% und ebenso concentrierte Salzsäure nach einem Tage 36% des Cinchonins verändert.

Bei einer vierzehnfach normalen Schwefelsäure ist unter auch sonst gleichen Bedingungen, also bei einer Temperatur von 25° und einer Concentration von 10 *g* Cinchonin in 60 cm^3, dagegen nach 8 Tagen Einwirkung noch nicht nachweisbar, und nach 5 Monaten sind erst 5% des Cinchonins in Reaction getreten.

Deshalb wurden die Versuche mit viel größeren Concentrationen ausgeführt, d. i. Schwefelsäure vom sp. G. 1·525 = 19·5fach normal, sp. G. 1·649 = 25fach normal und sp. G. 1·768 = 30·5fach normal.

Bei den zwei letzteren Concentrationen sind die Reactionsgeschwindigkeiten derart, dass Schwefelsäure von 30·5 Molecülen im Liter nach 1 Stunde 25% des Cinchonins umwandelt, die von 25 Molecülen im Liter nach 6 Stunden 14%. Schwefelsäure von 19·5 Molecülen im Liter reagiert aber schon sehr langsam, so dass erst nach vielen Tagen eine Veränderung nachweisbar ist.

O. Hesse hat wie erwähnt gefunden, dass α,*i*-Cinchonin durch concentrierte Schwefelsäure in β,*i*-Cinchonin verwandelt wird; es war nun sehr wahrscheinlich, dass auch mäßig verdünnte Schwefelsäure diese Umwandlung bewirken, ja dass auch β,*i*-Cinchonin noch eine weitere Umlagerung erfahren könnte.

Und deshalb war nothwendig festzustellen, inwieweit diese Processe der Bildung von α,*i*-Cinchonin parallel laufen und Messungen der Umwandlung von Cinchonin in α,*i*-Cinchonin stören. Dieses geschah nach zwei Richtungen, einmal dadurch, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinchonin nicht bloß die Mengen von unverändertem Cinchonin, α,*i*-Cinchonin und der »Sulfonsäure« ermittelt, sondern auch nach sonstigen Reactionsproducten, vor allem β,*i*-Cinchonin gesucht wurde.

In diesen Richtungen ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, dass insbesondere bei niedriger Temperatur β,*i*-Cinchonin dann erst auftritt, wenn die Umlagerung des

Cinchonins ganz oder nahezu beendet ist und bis dahin andere Producte als α,*i*-Cinchonin und »Sulfonsäure« überhaupt nicht zu fassen sind. Die Mengen von α,*i*-Cinchonin, die in Form des aus Wasser umkrystallisierten Dijodhydrates zur Wägung kamen, sind allerdings durchwegs kleiner als die Gesammtmenge der Basen, die sich durch ihre Leichtlöslichkeit in Äther vom Cinchonin unterscheiden. Hiebei muß aber in Betracht kommen, dass scharfe Bestimmungen nicht erzielt werden können, da die Basen in freiem Zustande sowohl, wie in Form ihrer Salze sich in ihrer Löslichkeit gegenseitig sehr beeinflussen. Dass die erwähnte Differenz von keiner wesentlichen Bedeutung ist, ließ sich weiter dadurch erbringen, dass in den Mutterlaugen des α,*i*-Cinchonindijodhydrates in allen Fällen, in welchen die Umlagerung des Cinchonins nicht über eine gewisse Zeit hinausgegangen war, wieder nur Cinchonin und α,*i*-Cinchonin und sonst nichts Fassbares aufzufinden war.

Die unvermeidlichen und gewiss nicht kleinen Fehler wurden derart zu eliminieren getrachtet, dass die Trennungen experimentell peinlich gleich erfolgten. Die erhaltenen Zahlen gestatten deshalb wenigstens graduelle Vergleiche.

Um weiter festzustellen, ob und wie α,*i*-Cinchonin und eventuell auch β,*i*-Cinchonin der Einwirkung von Schwefelsäure unterliegen, wurden directe Versuche angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass diese zwei Basen ganz ähnlich wie das Cinchonin sich verhalten, indem auch bei ihnen Schwefelsäure jeder Concentration umlagert, und dass auch bei ihnen die Umlagerung wieder von gleichzeitiger Sulfonierung begleitet ist, dass aber diese Processe mit so geringer Geschwindigkeit verlaufen, dass sie bei der des Cinchonins in α,*i*-Cinchonin praktisch vernachlässigt werden können. Für die Umwandlung des α,*i*-Cinchonins durch Schwefelsäure ist bemerkenswert, dass neben β,*i*-Cinchonin auch Allocinchonin auftritt. Die Rückbildung von Cinchonin war nicht zu bemerken.

β,*i*-Cinchonin gibt Allocinchonin und geht auch zum Theile in α,*i*-Cinchonin über. Cinchonin, α,*i*-Cinchonin und β,*i*-Cinchonin sind in der gewählten Reihenfolge demnach metastabile Gebilde einer Reihe, deren Endglied vorläufig noch nicht festzustellen ist, und in welcher Reihe das Allocinchonin vielleicht

nach dem β,*i*-Cinchonin zu setzen kommt. Die Überführung von β,*i*-Cinchonin durch Schwefelsäure in α,*i*-Cinchonin ist also der Übergang in eine labilere Stufe.

Da, wie O. Hlavnička im hiesigen Institute festgestellt hat, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Allocinchonin β,*i*-Cinchonin entsteht und, wie oben angegeben ist, β,*i*-Cinchonin in Allocinchonin sich umwandelt, ist damit ein solcher zweiter Übergang in eine labilere Stufe festgestellt, unabhängig davon, ob das Allocinchonin oder β,*i*-Cinchonin die stabilere Base ist.

Nachdem sich mit Sicherheit feststellen ließ, dass die Isomerisierung und die Sulfonierung des Cinchonins zwei zeitlich verknüpfte Vorgänge sind, war der Nachweis von Wichtigkeit, ob die an den zwei Processen betheiligten Quantitäten von Cinchonin in stöchiometrischem Verhältnisse stehen, wie es für die Processe bei Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin thatsächlich der Fall ist.

Die hiefür nöthigen Messungen boten hier besondere Schwierigkeiten, da nur die Menge des gebildeten α,*i*-Isocinchonins direct zu ermitteln war, nicht aber die der Sulfonsäure. Dahin zielende Versuche blieben erfolglos. Letztere musste also aus der Differenz berechnet werden, was sehr erhebliche Fehler herbeiführt. Die im experimentellen Theile näher angegebenen, oft sehr großen Differenzen zwischen sonst ganz gleichen Bestimmungen können deshalb nicht überraschen.

Aus den mitgetheilten Zahlen kann aber doch geschlossen werden, dass im allgemeinen die Mengen von Cinchonin, die in das α,*i*-Cinchonin, und jene die gleichzeitig in die »Sulfonsäure« übergehen, auch wieder in einem constanten Verhältnisse stehen, auf welches die Temperatur einen merklichen Einfluss nicht hat.

Dieses Umwandlungsverhältnis: $\frac{\alpha,i\text{-Cinchonin}}{\text{Sulfonsäure}}$ ist für 19·5fach normale Schwefelsäure und für 25fach normale Schwefelsäure etwa 3, für concentriertere Schwefelsäure (30·5-fach normal) aber bestimmt kleiner, etwa 1·5.

Aller Wahrscheinlichkeit nach dürften secundäre Processe diese Differenz hervorbringen; es ist indes nicht gelungen,

diese ihrer Natur nach festzustellen. Im Gegentheil hat sich gezeigt, dass weder die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration auf das α,i-Cinchonin oder auf die entstehende Sulfonsäure eine Erklärung für die oben erwähnte erhebliche Abweichung bringt.

Ganz abgesehen von der Abweichung des Umwandlungsverhältnisses mit veränderter Concentration der Säure ist auch der Zahlenwert für jede bestimmte Concentration gewiss um vieles nicht richtig und aller Wahrscheinlichkeit viel zu klein gefunden, mit anderen Worten für 1 Theil Cinchonin, das sulfoniert wird, geht aller Wahrscheinlichkeit nach viel mehr wie 3 Theile Cinchonin in α,i-Cinchonin über.

Experimenteller Theil.

Bei den Versuchen diente durchwegs Cinchoninbisulfat $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4+3\,aq$, welches dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert war, deshalb nur Spuren von Cinchotin enthalten konnte. Da das Salz etwas verwittert, wurde von Fall zu Fall der Krystallwassergehalt festgestellt und diesem entsprechend die Menge gewogen.

Um Vergleiche mit den für die Halogenwasserstoffsäuren gefundenen Werten zu erleichtern, wurde die bei jenen gewählte Concentration des Cinchonins beibehalten, so dass die 10 *g* Cinchonin enthaltende Menge von Bisulfat mit 60 cm^3 der Säure in Lösung kam. Feingepulvertes Salz löst sich beim Schütteln ohne Schwierigkeit auf, die geringe Temperaturerhöhung hiebei wurde durch Kühlen mit fließendem Wasser eventuell Eis unschädlich gemacht.

Die Lösungen kamen hierauf in einen Ostwald'schen Thermostaten.

Die Messungen.

Die Lösung von Cinchonin in Schwefelsäure kam nach den bestimmten Zeiträumen in einen Rundkolben, der das gleiche Volum Wasser enthielt und in einer Kältemischung stand. Bei lebhaftem Drehen konnte ohne besondere Erwärmung concentriertes Ammoniak bis zum Überschusse zugefügt werden. Dabei scheiden sich nicht nur die vorhandenen Basen ab, sondern auch die Sulfonsäure (Oxysulfonsäure?) in Form des

in Ammoniumsulfatlösung praktisch unlöslichen Ammoniumsalzes. Letzteres fällt aber nicht aus, wenn das der Schwefelsäurelösung gleiche Volum Weingeist zugefügt wird. Zweckmäßig wird mit dem Weingeist das Auswaschen des die Cinchonin-Schwefelsäurelösung enthaltenden Gefäßes vorgenommen. In jenen Fällen, wo die Sulfonsäure direct bestimmt werden sollte, kam der Weingeist dann erst zu, als der größte Theil der Schwefelsäure schon abgestumpft, daher die Bildung von Ätherschwefelsäure nicht mehr zu befürchten war.

Bei viel unverändertem Cinchonin schwamm nach bewerkstelligter Ausfällung auf der gesättigten Ammoniaksalzlösung ein von Öl durchtränkter Niederschlag oder ein bald erstarrendes Öl. Es wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mit 50procentigem Weingeist, wobei der Inhalt des Saugfilters mit einem Glasstabe gut verrührt wurde. Das Auswaschen wurde fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr ölig trüb, sondern ganz klar ablief. Das Ungelöste wurde als Cinchonin gewogen. In zahlreichen Fällen wurde der Schmelzpunkt bestimmt und jedesmal constatiert, dass die in verdünntem Weingeiste ungelöste Base Cinchonin war. Dieses traf auch dann jedesmal zu, wenn die Cinchoninmenge gering, die Reaction also weit vorgeschritten war.

Filtrat und Waschflüssigkeiten wurden jedesmal dreimal, und zwar mit 100, 50 und 50 cm^3 Äther ausgeschüttelt, die Auszüge durch ein trockenes Filter gegossen, mit Äther nachgewaschen, abdestilliert, in einer Platinschale zum völligen Verjagen des Ammoniaks eingedampft, durch Alkohol die ölige Abscheidung in Lösung gebracht und mit Normalsalzsäure titriert.

Bei jenen Versuchen, in welchen die Hauptmenge des Cinchonins umgewandelt war, schied das durch Ammoniak abgeschiedene Öl auch bei langem Abkühlen nichts Festes ab; dann wurde natürlich sofort in der beschriebenen Weise ausgeäthert.

Die mit normaler Salzsäure neutralisierte alkoholische Lösung der Basen wurde, mit Ausnahme jener Fälle, in welchen die Bildung erheblicher Mengen von β,*i*-Cinchonin vorauszusehen war, mit der zur Neutralisation schon verbrauchten Menge von Salzsäure nochmals versetzt, zum Syrup gedampft, noch heiß

mit der für $2^1/_2$ Molecüle Kaliumjodid berechneten Menge in feingepulvertem Zustande verrührt, nach völligem Erkalten (in Eis) von dem auskrystallisierten *α,i*-Cinchoninsalze abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Lösung klar ablief und sodann aus der eben nöthigen Menge kochendem Wasser umkrystallisiert. Das getrocknete Jodid $[C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2]$ wurde auf *α,i*-Cinchonin umgerechnet. Die beiden Jodidmutterlaugen wurden mit Äther überschichtet, mit Ätzkali übersättigt und geschüttelt, wobei stets in Äther unlösliche Base ausfiel. Diese wurde durch Filtration getrennt. Die kalische Lösung wurde dreimal (mit 50, 25 und 25 cm^3) ausgeäthert, der Äther abdestilliert und wieder mit Salzsäure titriert. In jenen Fällen, wo sehr wenig Cinchonin umgewandelt war, war die Menge der aus den Jodidlaugen abgeschiedenen Cinchoninmenge sehr gering. In den anderen Fällen, wo aber sehr viel *α,i*-Cinchonin entstand, verhinderte dieses recht beträchtliche Mengen von Cinchonin am Auskrystallisieren, und diese fanden sich dann erst beim Verarbeiten der Jodidmutterlauge. Die bei der zweiten Ausschüttelung mit Äther in das neutrale Chlorhydrat übergeführten Basen wurden eingedampft, falls Krystallisation eintrat, wurde diese abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf einen Gehalt von *β,i*-Cinchonin geprüft.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Lösung von Ammoniaksulfat (siehe oben) enthält die Sulfonsäure als Ammoniaksalz. In einzelnen Fällen wurde diese zur Ausfällung des Ammoniumsulfats mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, die alkoholische Lösung weiter durch öfteres Eindampfen, Ausfällen, beziehlich Extrahieren mit Alkohol von Ammoniumsulfat befreit. Da das Ammoniumsalz der Sulfonsäure aber amorph schwierig zu trocknen ist und überdies beim Eindampfen Ammoniak verliert, die Wägung des Rückstandes also wenig Sicherheit bietet, wurde ein anderes Verfahren versucht.

Dieses beruht darauf, dass die Sulfonsäure oder wahrscheinlich Oxysulfonsäure, mit starken Säuren gekocht, ziemlich leicht Schwefelsäure abspaltet. Darauf fußend, wurde die von der Hauptmenge des Ammoniumsulfates befreite Lösung in gelinder Wärme mit Chlorbaryum ausgefällt und die vom

Baryumsulfat abfiltrierte Lösung mit concentrierter Salzsäure mehrere Stunden am Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die Hauptmenge der Salzsäure verdampft, mit Wasser verdünnt, das Baryumsulfat filtriert und gewogen und auf ein Molecül derselben ein Molecül Cinchonin gerechnet. Die Filtrate von Baryumsulfat nochmals, wie beschrieben, behandelt, schieden kein Baryumsulfat mehr ab.

Während nun in einigen Fällen die so ermittelte Menge von Cinchonin, welche in Sulfonsäure (Oxysulfonsäure) übergegangen war, mit jener recht gut übereinstimmte, die sich berechnet, wenn man die Summen von unverändertem Cinchonin und der in den ersten Ätherauszug übergegangenen Basen von der Cinchoninmenge, die zur Reaction verwendet worden war, in Abzug bringt, traten bei anderen Versuchen sehr große Differenzen auf. Da das sehr mühsame Verfahren daher keinerlei Sicherheit versprach, begnügte ich mich daher, durchgehends die in Sulfonsäure übergegangene Cinchoninmenge durch Subtraction zu berechnen, derart, dass die Summe von Cinchonin, welches unverändert gewogen und aus der Titration des Ätherauszuges sich berechnet, von der ursprünglich verwendeten in Abzug kam. Die so ermittelte Menge von in »Sulfonsäure« übergegangenem Cinchonin wird in den Tabellen einfach als »Rest« angeführt. Selbstverständlich werden dadurch die Zahlen sehr unsicher, denn alle Fehler häufen sich in dieser einen Berechnung an.

Insbesondere kommt in Betracht, dass die mit Äther dreimal ausgeschüttelte Ammoniumsulfatlösung, obzwar sie bei weiteren Ausschüttelungen mit Äther keine Basen mehr abgibt, solche doch noch enthält und dadurch die für die Sulfonsäure berechneten Zahlen von vorneherein zu groß sein müssen.

Vierzehnfach normale Schwefelsäure bei 25°.

Zeitdauer in Tagen:	8 Tage	124 Tage
Cinchonin anfänglich	5·02	4·95
Cinchonin, noch unverändert	4·93	4·75
Ätherlösliche Base	Spuren	0·19
Hierin α,i-Cinchonin		0·14
Rest, in Wasser löslich		0·01

In dem acht Tage dauernden Versuche gab das Filtrat vom unveränderten Cinchonin an Äther Basen ab, die beim Verjagen des Lösungsmittels fast vollständig auskrystallisierten, demnach zum großen Theile auch Cinchonin sind, welches zu dem in der Tabelle angeführten noch zuzurechnen wäre. Beim Extrahieren dieser Basen mit wenig Äther und Eindunsten hinterblieb spurenweise ein Rückstand, der amorph war und neutral reagierte. *α,i* Cinchonin war also nicht entstanden. Das bei dem 124 Tage dauernden Versuche erhaltene Dijodhydrat wurde in nicht umkrystallisiertem Zustande gewogen, seine Menge erscheint deshalb viel höher als bei den anderen Versuchen. Aus Wasser krystallisiert, zeigte es die charakteristische Krystallform.

Bei diesem zweiten Versuche wurde weiter die mit Äther erschöpfte Salzlösung durch Alkohol vom Ammoniumsulfat größtentheils befreit, hierauf mit reinem Barythydrat gekocht, mit Kohlendioxyd behandelt und eingedunstet. Der amorphe Rückstand, mit Natriumnitrat geschmolzen, gab beim Lösen beträchtliche Mengen von Baryumsulfat, hatte also eine Sulfonsäure enthalten.

Schwefelsäure, sp. G. 1·533, 19·5fach normal.

In allen Fällen 10 *g* Cinchonin als Disulfat in 60 cm^3. Temperatur 25°.

Zeitdauer in Tagen:	16	18
Noch unverändertes Cinchonin	8·76 *g*	8·16 *g*
Ätherlösliche Base	0·90	1·35
Rest	—	—
α,i-Cinchonin	0·73	0·99
α,i-Cinchonin / Rest	0·8	1·5

Temperatur 100°, sonst dieselben Verhältnisse.

Zeitdauer in Stunden:	1	2	3	4
Noch unverändertes Cinchonin	3·94	1·72	8·82	8·90
Ätherlösliche Base	5·11	5·99		
Rest	0·95	2·29	1·18	1·10
α,i-Cinchonin	2·68	3·47	3·20	3·40
α,i-Cinchonin / Rest	2·8	1·51	2·53	3·00

Bei dreistündiger Einwirkung blieb die durch Ammoniak abgeschiedene Base auch in der Kältemischung flüssig. Trotzdem war noch unverändertes Cinchonin vorhanden; dies zeigte sich beim Aufarbeiten der Mutterlaugen vom Dihydrojodid des α, *i*-Cinchonins.

Schwefelsäure, sp. G. 1·649, 25fach normal.

In allen Fällen die 10 *g* Cinchonin entsprechende Menge Cinchonindisulfat. Temperatur 25°.

Zeitdauer in Stunden:	6	24	45	72
Noch unverändertes Cinchonin	8·63	6·14	4·36	2·69
Ätherlösliche Basen	0·88	3·08	4·64	6·32
Rest	0·49	0·78	1·00	0·99
α, *i*-Cinchonin	0·58	1·97	2·93	3·90
α, *i*-Cinchonin / Rest	1·2	2·6	2·9	3·9

In einer anderen Versuchsreihe, die Herr mag. pharm. Zechner ausgeführt hatte, wurden andere Zahlen gefunden, welche mit jenen bei größerer Concentration der Schwefelsäure besser übereinstimmen.

Zeitdauer in Stunden:	12	24	48	18×24
Noch unverändertes Cinchonin	7·84	6·80	4·56	—
Ätherlösliche Basen	1·35	1·63	3·70	8·35
Rest	0·81	1·57	1·74	1·65
α, *i*-Cinchonin	0·93	1·15	2·17	3·87
α, *i*-Cinchonin / Rest	1·1	1·4	1·3	2·3

Bei 12 bis 48 Stunden Dauer war in den Jodidmutterlaugen β, *i*-Cinchonin als Chlorhydrat nicht krystallisiert zu erhalten, nach 18 Tagen war es aber schon nachweisbar (1·4 *g* Chlorhydrat).

Schwefelsäure vom sp. Gew. 1·76, dreißigfach normal.

In allen Fällen die 10 *g* entsprechende Menge von Cinchoninbisulfat. Temperatur 25°.

Zeitdauer in Stunden:	1	1	2	3
Unverändertes Cinchonin	6·47	6·94	5·22	3·62
Ätherlösliche Basen	1·41	1·58	2·44	3·62
Rest	2·12	1·48	1·34	2·33
a,i-Cinchonin	0·70	1·01	1·67	2·53
a,i-Cinchonin / Rest	0·31	0·69	0·71	1·09

Zeitdauer in Stunden:	4	6	8	9
Unverändertes Cinochin	3·28	1·38	1·20	1·19
Ätherlösliche Basen	4·41	5·96	6·17	6·29
Rest	2·31	2·66	2·63	2·52
a,i-Cinchonin	2·72	3·37	3·64	3·67
a,i-Cinchonin / Rest	1·17	1·26	1·38	1·45

Nach 24 Stunden schied sich beim Ausfällen mit Ammoniak nichts mehr ab, und neben viel α,*i*-Cinchonin waren geringe Mengen, etwa 8%, des Ausgangsmateriales, β,*i*-Cinchonin als Chlorhydrat abzuscheiden. Nach 18 Tagen war nur mehr wenig α,*i*-Cinchonin vorhanden; aus 10 *g* Cinchonin waren 7·58 *g* ätherlösliche Base entstanden, welche 7 *g* β,*i*-Cinchoninchlorhydrat lieferten.

Die Jodidmutterlauge des 8 Stunden dauernden Versuches, alkalisch gemacht und ausgeäthert, gab noch kleine Mengen unveränderten Cinchonins und α,*i*-Cinchonin. β,*i*-Cinchonin war aber nicht vorhanden. Auch bei allen den Versuchen mit 1 bis 6 Stunden Zeitdauer wurde auf dieses vergeblich gesucht.

Schwefelsäure sp. G. 1·76 bei anderen Temperaturen.

1. Temperatur 53°. Verhältnisse wie sonst, Dauer 55 Minuten. Die durch Ammoniak abgeschiedene Base löst sich in Äther vollständig. Es war aber trotzdem Cinchonin noch unverändert, und zwar 2·82 *g*, welches beim Ausschütteln der Jodidmutterlaugen mit Ätzkali und Äther unlöslich ausfiel. Es schmolz bei 247°.

Ätherlöslich	8·33 *g*
Hierin α,*i*-Cinchonin	3·61
Rest	1·67

2. Temperatur 0°. Dauer 14·5 Stunden.

Unverändertes Cinchonin	8·95 *g*
Ätherlöslich	0·54
Hierin α, *i*-Cinchonin	0·34
Rest	0·46

Die Quotienten $\frac{\alpha\text{-Isocinchonin}}{\text{Rest}}$ ergeben sich für den Versuch 1 mit 2·1, für 2 mit 0·73. Sie weichen von jenen, die bei anderen Temperaturen, aber ähnlichen Versuchsbedingungen erhalten worden sind, nur unerheblich ab; denn auch bei 25° ist der Quotient klein, so lange noch viel Cinchonin unverändert ist (0·69 bei einstündiger Dauer), und er wird immer größer, wenn die Cinchoninmenge immer kleiner wird (1·45 nach 9 Stunden).

α, *i*-Cinchonin.

Die Versuche hatten in erster Linie den Zweck, festzustellen, ob während der Zeit, in welcher die beim Cinchonin ausgeführten Versuche gedauert haben, das α,*i*-Cinchonin, welches bei ihnen entsteht, secundär weiter verändert wird, in zweiter Linie die näheren Umstände festzustellen, unter welchen α,*i*-Cinchonin eine Umlagerung erfährt.

Weder das sogenannte neutrale, noch das saure Sulfat des α,*i*-Cinchonins krystallisiert, und die von mir und Zwerger betreffend des letztgenannten Salzes gemachte gegentheilige Angabe[1] ist irrthümlich, indem das von uns beschriebene Salz gar nicht α,*i*-Cinchonin, sondern eine andere, vermuthlich isomere Basis enthält, die beim Eindampfen durch Umlagerung entsteht.

Es musste daher die freie Base in Schwefelsäure gelöst werden. Dabei konnte Temperaturerhöhung dadurch vermieden werden, dass in der berechneten Wassermenge die Base suspendiert, in einer guten Kältemischung bis zum Gefrieren gebracht und dann langsam und unter sehr guter Kühlung die berechnete Menge concentrierter Schwefelsäure zugesetzt wurde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 558.

Schwefelsäure sp. G. 1·649.

Concentration wie sonst, in 6 cm^3 1 g Base. Dauer 48 Stunden. Temperatur 25°. 4·06 Base mit 11 g Wasser und 16·5 cm^3 concentrierter Schwefelsäure in Lösung. Verarbeitung wie sonst, nur wurde vor dem Neutralisieren mit Ammoniak nicht Weingeist zugefügt. Einige Klumpen durch Ammoniak abgeschiedener Base giengen leicht in den Äther über, als im Scheidetrichter die wässerige Schicht abgelassen und starkes Ammoniak zugesetzt wurde.

Ätherextract braucht 13·5 normale HCl = 3·96 Base. Daraus α,i-Cinchoninjodhydrat umkrystallisiert 6·77 g = 3·61 g. Aus den Jodidmutterlaugen 0·41 Base, die auch α,i-Cinchonin ist.

Dauer 42 Tage. Dieselben Verhältnisse. Die Ätherlösung scheidet beim Abdestillieren eine kleine Menge schwerer wie α,i-Cinchonin lösliche Krystalle ab (Allocinchonin?) und fordert 12·8 cm^3 normale HCl = 3·176 g Base, daraus α,i-Cinchonindijodhydrat umkrystallisiert, 6·56 g = 3·50 g Base.

Aus den beiden Jodidmutterlaugen wurde mit Äther eine Base ausgeschüttelt, die beim Verdampfen als krystallinisches Öl zurückblieb, und von welchem bei vorsichtigem Behandeln mit verdünntem Weingeist ein Theil krystallisiert ungelöst blieb. Die ganze Base brauchte 9 cm^3 $^1/_{10}$ normale HCl. Die neutralisierte Lösung krystallisierte nicht. Vermuthlich hinderte Allocinchonin das β,i-Cinchoninsalz am Krystallisieren.

Die mit Äther extrahierte Ammoniumsulfatlösung schied beim Eindampfen geringe Mengen eines in der Kälte erstarrenden Harzes ab, vom Aussehen der »Cinchoninsulfonsäure«. Es ließ sich in der Wärme mit einem Glasstab leicht sammeln. In wässeriger Lösung mit Chlorbaryum vollständig ausgefällt und sodann filtriert, resultierte eine klare Lösung, die, eingedampft und mit concentrierter Salzsäure erwärmt, erhebliche Mengen Baryumsulfat gab. Demnach liegt auch hier eine Sulfonsäure vor.

In Zeiten also, in welchen bei sonst gleichen Verhältnissen Cinchonin schon zur Hälfte, beziehungsweise vollständig verändert wäre, ist α,i-Cinchonin noch gar nicht in Reaction getreten, beziehlich nur zum sehr geringen Theil.

Schwefelsäure sp. G. 1·76.

4·06 *g* Base, 8·6 *g* Wasser, 21 cm^3 concentrierte Schwefelsäure, also in 6 cm^3 1 *g* Base. Dauer 8 Stunden, Temperatur 25°. Verarbeitung wie vorher.

Äther extrahierte 3·93 *g* Base, welche 7·05 *g* umkrystallisiertes Dijodhydrat = 3·76 *g* Base geben. Die Dijodidlauge gab in Äther 0·20 *g* Base ab, die auch *α,i*-Cinchonin war.

Also auch bei stärkerer Concentration der Schwefelsäure bleibt *α,i*-Cinchonin in einer Zeit unverändert, in welcher Cinchonin unter sonst gleichen Bedingungen zum größten Theil angegriffen wäre.

Bei einer Temperatur von 100° wird es aber von Schwefelsäure des sp. G. 1·76 rasch in Reaction gebracht. Nach 15 Minuten Aufenthalt im kochenden Wasserbade wurde rasch abgekühlt. In Äther gehen 3·38 *g* Base, die 3·67 *g* Dijodhydrat = 1·96 *α,i*-Cinchonin geben. Die Jodidmutterlaugen mit Ätzkali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, hinterlassen ein halb krystallinisches Öl, das bei vorsichtigem Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser 0·23 *g* Base vom Schmelzpunkt 214 bis 216°, also Allocinchonin geben. Die Mutterlauge braucht 4 cm^3 normal HCl und liefert 0·93 *g* schwerlösliches *β,i*-Cinchoninchlorhydrat.

Es ist also *β,i*-Cinchonin und Allocinchonin entstanden. Aber auch Sulfonierung ist nachweisbar. Die mit Äther extrahierte Ammonsulfatlösung mit Alkohol von der Hauptmenge des Ammoniaksalzes befreit und mit Chlorbaryum ausgefällt, gibt, mit concentrierter Salzsäure gekocht, reichlich Baryumsulfat und dabei entstehen aus der Sulfonsäure gleichzeitig Basen, von denen ein Theil in Alkohol schwer löslich ist.

β, *i*-Cinchonin.

Da *β,i*-Cinchonin in guter Ausbeute aus Cinchonin nur bei starker Concentration der Schwefelsäure, beziehungsweise Erwärmung entsteht, ist die Reactionsgeschwindigkeit desselben bei niedriger Temperatur und geringer Concentration voraussichtlich sehr gering.

Es wurde deshalb nur Schwefelsäure vom sp. G. 1·76 und bei 100° angewendet. 7·50 *g* saures Sulfat mit einem Krystall-

wassergehalte von $16 \cdot 9\% = 4 \cdot 66\,g$ Base in $30\,cm^3$ Säure gelöst und 1 Stunde erhitzt.

Beim Ausschütteln mit Äther schied sich zwischen dieser und der wässerigen Salzlösung ein Öl ab, das bei weiterem Ätherzusatz nicht, wohl aber nach Zufügung von Alkohol in Lösung gieng. Ätherrückstand braucht $14\,cm^3$ Normal-HCl $= 4 \cdot 11\,g$ Base. Die eingedampfte Flüssigkeit scheidet $2 \cdot 36\,g$ β,*i*-Cinchoninsalz $= 2 \cdot 1\,g$ Base ab.

Die Mutterlauge dunstet zu einem Syrup ein, der, in alkoholischem Ammoniak gelöst und heiß mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, $0 \cdot 53\,g$ Krystalle vom Schmelzpunkte 208 bis 210 abschied, die ein feinnadeliges Sulfat gaben und, aus diesem wieder abgeschieden, bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt nicht veränderten. Sie sind zweifellos Allocinchonin, welches, wie schon früher beobachtet worden ist,[1] mitunter hartnäckig niedriger wie in der Regel schmilzt. Die Mutterlauge der Wasserfällung gab ein Dijodhydrat, $0 \cdot 33\,g$, welches die Form und Löslichkeit des α,*i*-Cinchoninsalzes hatte und eine Base vom Schmelzpunkte 122° abschied.

Das β,*i*-Cinchonin geht daher mit Schwefelsäure zum Theil in Allocinchonin über, welches nach den Untersuchungen von Hlavnička umgekehrt in β,*i*-Cinchonin verwandelt wird, gleichzeitig ensteht aber auch etwas α,*i*-Cinchonin.

Auch aus dem β,*i*-Cinchonin wird hiebei eine Sulfonsäure gebildet. Die wässerige Ammonsulfatlösung, in gleicher Weise wie beim α,*i*-Cinchonin beschrieben, verarbeitet, gab ein leicht lösliches Barytsalz, welches, mit concentrierter Salzsäure gekocht, reichlich Baryumsulfat und Basen abschied, von denen ein Theil in verdünntem Alkohol schwer löslich ist.

Verhalten der Sulfonsäure gegen Schwefelsäure.

Da die Reindarstellung der »Sulfonsäure« bisher nicht gelungen ist, wurden die Versuche mit der Rohsubstanz ausgeführt. Sie entstammte als Nebenproduct der Darstellung von

[1] Monatshefte für Chemie, 20, 577.

β,*i*-Cinchonin durch Erwärmen von Cinchonin mit Schwefelsäure vom sp. G. 1·76 und hatte sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Ammoniumsulfat in amorphen Harzklumpen abgeschieden, die beim Erkalten spröde wurden.

Sie enthielten schon etwas freie Base. Denn 7 *g* unter Zusatz von Ammoniak in Wasser gelöst, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, hinterließen beim Verdampfen des Äthers eine Base, die 0·9 *cm*³ normale HCl brauchte. Das so erhaltene Chlorhydrat krystallisiert nach dem Eindampfen sofort und ist wahrscheinlich β,*i*-Cinchonin, welches in der Ammoniumsulfatlösung zurückgeblieben war.

Die Menge mit Äther extrahierbarer Base nimmt nun nach dem Behandeln der Sulfonsäure mit mäßig verdünnter Schwefelsäure merklich zu, je 10 *g* wurden in 60 *g* Schwefelsäure vom sp. G. 1·76 (1), beziehlich 1·64 (2) gelöst. Die erste Lösung blieb 8 Stunden, die zweite 88 Stunden bei 25° stehen.

Beide wurden in der bei den Versuchen mit Cinchonin beschriebenen Weise verarbeitet. Es schied sich keine in Äther unlösliche Base ab. Der Ätherrückstand war in beiden Fällen sehr beträchtlich, brauchte aber in (1) nur 5, in (2) 7·5 *cm*³ normale HCl.

Die neutralisierten Flüssigkeiten krystallisierten nicht, gaben auch kein festes Dijodhydrat; zum Syrup gedampft, wogen sie in beiden Fällen 7·5 *g*.

In wenig Alkohol gelöst und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, scheiden beide nach Zusatz von Wasser eine krystallinische Base ab (0·75 *g*, beziehlich 0·82 *g*), die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren lässt, also darum weder α- noch β-Isocinchonin sein kann.

Die Filtrate dieser Base, von Alkohol befreit, mit Ätzkali versetzt und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, gaben an diesen Basen ab, die 2·5, beziehlich 3 *cm*³ normale HCl braucht, die sehr schön krystallisierende Chlorhydrate gaben und α,*i*-Cinchonin in nennenswerten Mengen nicht enthielten, da das Dijodhydrat amorph und in kaltem Wasser sehr löslich war.

In beiden Fällen sind daher als Hauptproducte Basen entstanden, die auf Lackmus nicht reagieren. Es soll noch

festgestellt werden, ob diese nicht etwa das Oxycinchonin von Jungfleisch und Léger sind.

Anhang.

Über die Zusammensetzung der »Cinchoninsulfonsäure«.

Herr phil. cand. Josef Swoboda hat die schon früher erwähnte Rohsubstanz untersucht, welche bei der Gewinnung von β,*i*-Cinchonin als Nebenproduct ausfiel. Es sei hierüber in aller Kürze berichtet. Die rohe Verbindung wurde mit überschüssigem Baryt gekocht und nach den üblichen Operationen zur Vertreibung des Ammoniaks und Beseitigung von überschüssigem Baryt zur Trockne gebracht.

Die Analyse des so erhaltenen Barytsalzes zeigte, dass dieses ein Gemenge vom Salz der Sulfonsäure mit einer schwefelfreien Verbindung vorstellt, die muthmaßlich durch partielle Zersetzung der Sulfonsäure entstanden ist.

0·4090 *g* des bei 100° getrockneten Barytsalzes gaben 0·0355 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{21}N_2OSO_3)_2Ba$
Ba	5·1	15·5

Die wässerige Lösung des Barytsalzes wird von den Nitraten oder Acetaten der meisten Metalle nicht gefällt, erhebliche Niederschläge geben nur Kupfer und Silber; die letzte Fällung wird sehr bald braun und harzig. Der Kupferniederschlag löst sich in überschüssigem Kupferacetat.

Analyse des im Vacuum getrockneten Kupfersalzes zweier verschiedener Darstellungen:

Gefunden:	C	H	Cu	S
a.....	49·8	5·7	10·2	10·8
b........................	50·6	5·5	8·9	—
Berechnet für:				
$(C_{19}H_{21}N_2OSO_3)_2Cu$	56·3	5·1	7·8	7·9
$(C_{19}H_{22}N_2O.SO_4H)_2Cu$	54·0	5·4	7·5	7·5
$C_{19}H_{22}N_2O.SO_4Cu$	50·2	4·9	14·0	7·0

Demnach wäre es immerhin nicht unmöglich, dass ein basisches Kupfersalz einer Oxycinchoninsulfonsäure vorliegt.

Aus einer größeren Menge des erwähnten Barytsalzes wurde mit Schwefelsäure das Baryum genau ausgefällt, die freie Säure mit überschüssigem Kupfercarbonat gekocht (Niederschlag *A*) und das Filtrat *B* durch Behandeln mit Schwefelsäure und Ätzbaryt wieder in das Barytsalz übergeführt. Dieses enthielt nur mehr 0·7% Baryum, enthielt also vorwiegend schwefelfreie Substanz. Versuche, diese durch Erwärmen mit concentrierter Jodwasserstoffsäure in eine krystallisierbare Verbindung zu verwandeln, oder irgend ein Salz krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Ebenfalls ohne solchen Erfolg war die Untersuchung der Niederschläge, die Cadmiumjodid und sodann Phosphormolybdänsäure gaben.

Das mit Kupfercarbonat erhaltene Kupfersalz wurde mit Wasser ausgekocht, in der eben nöthigen Menge kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff wieder in das Barytsalz verwandelt. Dieses enthielt nur 3·5% Ba, es ist darum anzunehmen, dass die »Sulfonsäure« schon während der Operationen, die das Kupfersalz in das Barytsalz verwandelten, theilweise zersetzt worden ist.

Das aus dem Barytsalz mit Kupferacetat bereitete Kupfersalz gab die oben unter *b* schon angeführten Daten.

Ist die Annahme richtig, dass Cinchonin Schwefelsäure aufnimmt, so hätte die entstehende »Sulfonsäure« selbstverständlich die Zusammensetzung einer Oxycinchotinsulfonsäure.

Über das Allocinchonin

von

Ottokar Josef Hlavnička.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Das Allocinchonin, welches zuerst von Lippmann und Fleissner unter den Basen aufgefunden worden ist, die bei Wiederabspaltung von Jodwasserstoff aus dem Hydrojodcinchonin entstehen, bildet sich, wie v. Arlt gefunden hat, in ähnlicher Art aus dem Hydrochlorcinchonin, und Langer hat im hiesigen Institute gefunden, dass es auch aus dem Hydrobromcinchonin entsteht.

Skraup hat nachgewiesen, dass es sich unter jenen Basen befindet, die Jungfleisch und Léger beim Kochen von Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten haben; es entsteht daher unter den verschiedensten Umständen.

Außer diesen Thatsachen, seiner Zusammensetzung und den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der freien Base und einigen seiner Salze, weiß man aber über das Allocinchon nichts.

Bei näherer Untersuchung seines Verhaltens hat sich nun gezeigt, dess es dem Cinchonin und α- und β,*i*-Cinchonin in vielen Stücken ähnlich ist, sich aber von den beiden letztgenannten Basen in einem wesentlichen Punkte unterscheidet.

Wie alle die drei anderen Basen hat es die Fähigkeit, mit Jodwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung zu geben; gleichzeitig geht dabei ein Theil des Allocinchonins in eine iodfreie Base über, die aber nicht α,*i*-Cinchonin ist, wie dieses

aus Cinchonin unter analogen Verhältnissen entsteht. Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure geht langsamer vor sich wie beim Cinchonin. In dieser Beziehung stimmt es wieder mit α- und β,*i*-Cinchonin überein. Man kann also annehmen, dass im Allocinchonin die Vinylgruppe unverändert vorhanden ist.

Wird das entstandene Hydrojodallocinchonin mit Kalilauge zersetzt, so erhält man ganz dieselben jodfreien Basen, d. i. im wesentlichen regeneriertes Allocinchonin und α,*i*-Cinchonin, wie aus den additionellen Verbindungen von Cinchonin, α- und β,*i*-Cinchonin.

Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Allocinchonin ebenso indifferent wie Cinchonin, α- und β,*i*-Cinchonin, es ist demnach keine Ketoverbindung.

Als saures Sulfat auf etwa 140° erhitzt, lagert es sich in eine isomere Base um, welche mit Phenylhydrazin reagiert, also eine Ketoform ist, so wie es beim Cinchonin und den anderen natürlichen Chinaalkaloiden der Fall ist, auch beim α,*i*-Cinchonin, nicht aber beim β,*i*-Cinchonin gilt.

Mit mäßig verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, lagert es sich auch um, und geht es dabei zum größten Theile in β,*i*-Cinchonin über, während ein kleinerer Theil sulfoniert wird. Von großem Interesse ist das Verhalten gegen Phenylisocyanat

Cinchonin reagiert, wie Skraup und Zwerger gefunden haben, mit Phenylisocyanat, nicht aber α- und β,*i*-Cinchonin, welche auch bei anderen Reactionen, die organische Hydroxyde charakterisieren, versagen.

Das Allocinchonin reagiert nun mit Phenylcyanat in normaler Weise, ist also als Hydroxylverbindung aufzufassen.

Bei dieser Verschiedenheit von α- und β,*i*-Cinchonin einerseits, Allocinchonin anderseits muss die genetische Beziehung dieser Basen in Betracht kommen. Nach den Untersuchungen von Skraup und seinen Schülern ist das α,*i*-Cinchonin das erste Umlagerungsproduct aus Cinchonin, späterhin, besser gesagt erst aus dem α,*i*-Cinchonin, entstehen β,*i*-Cinchonin und Allocinchonin, letzteres vermuthlich am Ende der Reihe.

Wenn nun das Anfangsglied des Cinchonins eine Hydroxylverbindung ist und ebenso das am Ende stehende Allocinchonin, so ist schwer verständlich, dass das α,i-Cinchonin, das bestimmt dazwischen zu stehen kommt, ein Hydroxyd nicht sein sollte, und die von Skraup und Zwerger[1] geäußerte Vermuthung, dass sterische Verhältnisse beim α,i-Cinchonin und vermuthlich auch beim β,i-Cinchonin das vorhandene Hydroxyl reactionsunfähig machen, hat dadurch an Wahrscheinlichkeit noch mehr gewonnen.

Die weitere Untersuchung des Allocinchonins wird im hiesigen Institute von anderer Seite weitergeführt.

Experimenteller Theil.

Wie aus Untersuchungen von Skraup hervorgeht, über welche demnächst berichtet werden soll, entsteht Allocinchonin am reichlichsten, wenn Hydrojodcinchonin zerlegt wird, und zwar mit Silbernitrat.

Obzwar das Allocinchonin sich durch ein in Wasser besonders schwer lösliches, sogenanntes neutrales Sulfat auszeichnet, ist es doch erst durch oftmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes rein zu erhalten, und die Reindarstellung ist umso mühsamer, je mehr es mit anderen Basen verunreinigt ist; man muss also zunächst von möglichst reinem Hydrojodcinchonin ausgehen, da das rohe kleine Mengen α,i-Cinchonin und was mehr noch ins Gewicht fällt, erhebliche Mengen unveränderten Cinchonins enthält.

Letzteres kann durch Anwendung größerer Mengen insbesondere rauchender Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1·96) der Menge nach vermindert oder durch öfteres Umkrystallisieren des rohen »Trihydrojodcinchonins« aus verdünntem Weingeist ganz beseitigt werden, doch sind Arbeiten in größerem Maßstabe dann ziemlich kostspielig, beziehlich unbequem.

Man kann aber auch mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1·7), ohne allzu große Mengen anzu-

[1] Monatshefte für Chemie 1900. Maiheft.

wenden, ein recht reines Präparat erhalten, wenn man mit ihr nicht freies Cinchonin, sondern Cinchonindijodhydrat erhitzt. Dieses wird wieder bequem erhalten, wenn man vom sogenannten Cinchoninbisulfat $C_9H_{22}N_2O, H_2SO_4+3\,aq$ ausgeht, dieses in $1^1/_2$ Theilen Wasser heiß lößt, 2 Molecüle Jodkalium in wenig Wasser gelöst zufügt und sodann das gleiche Volum Alkohol. Das Filtrat von ausgefälltem Kaliumsulfat gibt dann in zwei aufeinander folgenden Krystallisationen $70^0/_0$ der theoretischen Ausbeute. Die erste ist ohne weitere Reinigung sofort verwendbar.

Das Salz wird sodann feingepulvert in das dreifache Gewicht am Wasserbad erhitzter Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127 eingetragen und durch vier Stunden weiter erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, die Krystallisation mit etwas Wasser und sodann Alkohol gewaschen, dann in etwa dem gleichen Volum Alkohol aufgeschlemmt, das halbe Volum Ammoniak und nach einigem Rühren das halbe Volum Wasser zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Das Hydrojodcinchonin ist sodann so gut wie vollständig als feinkörnige Fällung abgeschieden, während das α, i-Cinchonin in der Mischung von Alkohol und Ammoniak in Lösung bleibt.

Nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Weingeist und Wasser wird die feuchte Masse mit ungefähr so viel concentrierter Salzsäure verrührt, dass eine etwa $18^0/_0$ Säurelösung sich ergibt, wobei nur das Hydrojodcinchonin als saures Chlorhydrat ungelöst bleibt, das Cinchonin aber in Lösung geht, abermals filtriert, gewaschen, dann in etwa der sechsfachen Menge kochendem Wasser aufgelöst und in etwas überschüssiges Ammoniak unter Rühren gegossen. Der weiße Niederschlag ist nahezu reines Hydrojodcinchonin.

Um dieses in Allocinchonin überzuführen, wird es mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade in Wasser gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat zugefügt, nach kurzer Zeit der kleine Überschuss an Silber mit Kochsalz beseitigt und vom Halogensilber getrennt. Man kann Allocinchonin und α, i-Cinchonin durch Äther trennen, bequemer aber mit verdünntem Weingeist. Fügt man daher zu dem sauren Filtrate ungefähr das gleiche Volum Alkohol und

dann überschüssiges Ammoniak zu, so ist nach einigem Stehen ein rohes Allocinchonin ausgefällt.

Durch Neutralisierung mit verdünnter Schwefelsäure führt man die Base in das Sulfat über, welches aus Wasser so lange krystallisiert wird, bis die Löslichkeit nicht mehr abnimmt. Durch Einengen der Mutterlaugen gewinnt man neue Fractionen, endlich bleiben sie aber syrupös. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren ist meist das Minimum der Löslichkeit (1:121) erreicht.

Das Allocinchoninsulfat ist auch in heißem Wasser nicht sehr leicht löslich und geht nur unter heftigem Stoßen in Lösung. Das Umkrystallisieren wird aber wesentlich erleichtert, wenn man in heißem, etwa 50procentigen Weingeist löst, der das Salz in der Wärme in großer Menge aufnimmt, dann am Wasserbade bis zur starken Krystallhaut eindampft und ungefähr das gleiche Volum Wasser zufügt.

Die Löslichkeit des Sulfates in Wasser von 20° sank allmählich auf 1:122 und dann nicht mehr. Die aus den reinsten Fractionen abgeschiedene Base hatte, nicht umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 215, er stieg nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 219° uncorr., und war dann constant. Lippmann und Fleissner[1] geben als Schmelzpunkt der reinen Base 214 bis 216 an und für das Sulfat, dass 20 cm^3 Wasser bei 20° 0·1635 *g* hinterlassen, was annähernd einer Löslichkeit von 1:121 entspricht, also vortrefflich mit meiner Beobachtung übereinstimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Base habe ich das saure Jodhydrat dargestellt, welches Lippmann und Fleissner[2] schon erwähnen, ohne es analysiert zu haben, und das saure Sulfat, welches bisher nicht beschrieben worden ist.

Allocinchonindijodhydrat fällt aus überschüssige Säure haltenden Lösungen durch Jodkalium als gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser leicht umkrystallisiert werden kann.

Das Salz bildet lichtgelbe derbe Prismen, die in Drusen angeordnet sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 14, 373.

[2] Berl. Ber., 26, 2005.



0·3458 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·2954 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_4$	Gefunden
J...........	46·12	46·16

0·3520 *g* verloren bei 105° 0·0130 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für 1 Molecül H_2O	Gefunden
J.............	3·17	3·69

Allocinchonindisulfat kyrstallisiert aus verdünnt alkoholischer Lösung in feinen weißen Nadeln, nicht unähnlich dem Monosulfat, bei langsamer Krystallisation aber in großen, schön ausgebildeten Prismen mit einem Stich ins Gelbe.

Es enthält lufttrocken 3 Molecüle Wasser.

I. 0·3490 *g* verloren bei 100° 0·0415 *g*.
II. 0·3183 *g* verloren bei 100° 0·0370 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O......	12·1	11·89	11·62

0·3075 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·1815 *g* $BrSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4......	25·02	24·84

Die Mutterlaugen des neutralen Allocinchoninsulfates geben beim Concentrieren verschiedene neue Krystallisationen, werden aber endlich dick und scheiden dann nur mehr wenig Krystallisiertes ab. Sie enthalten dann etwa ein Drittel vom Gewicht des rohen Allocinchonins. Um die in ihnen enthaltene Base charakterisieren zu können, wurde sie mit Ammoniak abgeschieden, und aus 96procentigem Alkohol so lange umkrystallisiert, bis sie rein weiß geworden war. Der Schmelzpunkt

war dann auf 250° gestiegen, ihre Löslichkeit in Alkohol vom specifischen Gewichte 0·7983 bei 19° C. war ein Theil Base in 86·5 Theilen Alkohol.

I. 0·0880 *g* Base gaben 0·2501 *g* CO_2 und 0·0698 *g* H_2O.
II. 0·25775 *g* Base gaben 0·7341 *g* CO_2 und 0·1800 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden	
		I	II
C	77·5	77·5	77·6
H	7·55	8·8	7·8

Das neutrale Sulfat erschien in feinen, weißen, zu Blättern verwachsenen Nadeln, die häufig zu regelmäßigen Aggregaten angeordnet waren, die 2 Molecüle Wasser enthielten und von denen sich bei 20° C. 0·1619*g* in 9·6933 Wasser, Verhältnis 1: 60, lösten.

Nach umständlichem Umkrystallisieren der Base, ihres Sulfates, Wiederabscheidung der Base, neuerlichem Umkrystallisieren derselben u. s. w. wurde der Schmelzpunkt auf 253° erhöht, die Löslichkeit in Alkohol auf 1:102 vermindert, welche Zahlen jenen so nahe kommen, die für das Cinchonin angegeben sind, dass zweifellos dieses vorliegt.

In Alkohol (1 Theil)-Chloroform (2 Theile) bei $t = 20°$ und $p = 2·61$ war $[\alpha]_D = +230·1°$, während für Cinchonin bei $p = 3$ unter sonst gleichen Verhältnissen $[\alpha]_D = 235·5°$ ist.

Die Menge der in reinem Zustande isolierten Base war nicht sehr groß, aber recht bedeutende Antheile blieben in den verschiedenen Mutterlaugen. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass das hier isolierte Cinchonin unveränderte Muttersubstanz ist, die als hartnäckig anhaftende Verunreinigung mitgeschleppt worden ist, sondern dass es bei der Zerlegung des Hydrojodcinchonins aus diesem regeneriert worden ist.

Prof. Skraup hat später bei einer von ihm vorgenommenen Darstellung von Allocinchonin auch die in den Sulfatlaugen enthaltene Base untersucht und für diese in Alkohol die Löslichkeit von 1:148, für das Sulfat die Löslichkeit in Wasser mit 1:72 gefunden, welche mit den Angaben für Cinchonin völlig übereinstimmen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1·7, auf Allocinchonin.

Wird Allocinchonin mit der zehnfachen Menge entfärbter Säure am kochenden Wasserbade 4 bis 5 Stunden erhitzt, so fällt ein gelbes Krystallpulver aus, welches ein Gemenge von saurem jodwasserstoffsauren Allocinchonin und der additionellen Verbindung $C_{19}H_{25}ON_2J_3$ ist. Ersteres schmilzt bei 236 bis 239° und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 25 Theilen Alkohol von 53 Volumprocent, letzterer schmilzt bei 227° und braucht 80 Theile verdünnten Weingeist. Unter sonst gleichen Umständen waltet bald die eine, bald die andere vor. Durch systematisches Umkrystallisieren aus schwachem Weingeist lassen sie sich trennen.

Die additionelle Verbindung ist dem Ansehen nach dem Trihydrojodcinchonin gleich.

0·1110 *g* gaben 0·1136 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
J	56·14	55·3

Einfacher ist es, wenn man zur Isolierung denselben Weg einschlägt, der früher für das Hydrojodcinchonin angegeben worden ist.

Die Rohkrystallisation sowohl, als die durch Abdestillieren im Vacuum aus den Mutterlaugen erhaltenen Fractionen werden durch Ammoniak zersetzt und die freien Basen in überschüssiger Salzsäure eingetragen. Die aus dem Allocinchonin entstandene Hydrojodverbindung ist dann als schwerlösliches Chlorhydrat in der Fällung, während unverändertes Allocinchonin und eine bisher nicht näher untersuchte andere Base in der Salzsäure gelöst bleiben. Wird diese mit Äther überschichtet und Ammoniak zugefügt, so fällt das Allocinchonin unlöslich aus.

Es gab nach entsprechender Reinigung ein Sulfat, das sich in 119 Theilen Wasser löste und hatte, aus diesem abgeschieden, den Schmelzpunkt 214°. In Äther ist ein Basengemenge gelöst, aus welchem zunächst durch Kochen mit

Silbernitrat jodhältige Verunreinigungen zerstört werden (Jodgehalt 1·7 %). Man verwandelt zunächst in das saure Jodhydrat, von welchem der schwerer lösliche, geringere Theil *α,i*-Cinchoninsalz zu sein scheint, der überwiegende aber in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als dieses. Er krystallisiert in schönen hellgelben Nadeln und enthält 37·6% Jod, also eine Menge, welche zwischen 1 und 2 Molecülen Jodwasserstoff liegt. Die abgeschiedene Base schmilzt sehr unglatt zwischen 175 bis 193°.

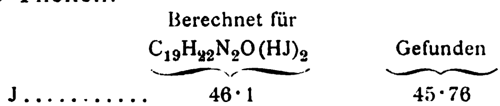
Zerlegung des Hydrojodallocinchonins mit alkoholischem Kali.

5 *g* fein zerriebenes Trihydrojodid wurden am Rückflusskühler mit 100 cm^3 alkoholischer Kalilauge (12·4 *g* in 100 cm^3 Lösung) zum Sieden erhitzt. Nach $3^1/_2$ Stunden gab eine Probe keine Jodreaction mehr; alsdann wurde die Flüssigkeit auf das halbe Volum abdestilliert und nach dem Erkalten ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde abdestilliert, die hinterbleibende Base mit wenig Äther übergossen, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert, der Ätherrückstand mit normaler HCl titriert (0·76 *g* Base gefunden) und dann durch Zugabe von Salzsäure und Jodkali ein hellgelbes Jodhydrat ausgefällt, welches, aus Wasser umkrystallisiert, die charakteristischen Formen des *α,i*-Cinchonindijodhydrates zeigte. Es brauchte circa die vierfache Menge heißen Wassers zur Lösung, war wasserfrei und hatte den Schmelzpunkt 210·5°.

0·2664 *g* gaben 0·2256 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J	46·1	45·76

Die aus dem Jodhydrate abgeschiedene Base schmolz bei 128°; es liegt demnach sicher *α*-Isocinchonin vor. Aus den Mutterlaugen des Jodids fällte Kalilauge kleine Mengen ätherschwerlösliche Basen; sie wurde mit dem früher erhaltenen ätherunlöslichen Theile vereinigt in das neutrale Sulfat übergeführt; dieses bildet lange, weiche, weiße, regelmäßig angeordnete Nadeln. Löslichkeit bei 20° 1:120 Theilen Wasser.

Die daraus abgeschiedene Base schmilzt bei 216° und ist daher Allocinchonin.

Man bekommt also beim Wiederabspalten von JH aus der additionellen Verbindung vom Allocinchonin α-Isocinchonin und Allocinchonin, dieselben jodfreien Basen, die aus den additionellen Verbindungen von Cinchonin, α- und β,*i*-Cinchonin entstehen.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Allocinchonin ist nach der Vorschrift von Miller und Rohde (Berichte, 28, I, 1057) versucht worden. 1 *g* Allocinchonin wurde mit 2 cm^3 50procentiger Essigsäure, 12 cm^3 Wasser und 0·4 cm^3 frisch destilliertem Phenylhydrazin während 3 Stunden im Wasserbade auf 65 bis 70° erhitzt, dann wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde mit NaOH alkalisch gemacht; dabei schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenig 50procentigem Alkohol nachgewaschen, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 215°.

0·1065 *g*, bei 106° getrocknet, gaben bei 14° und 727 *mm* 9·7 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
N	9·54	10·02

Die Substanz ist deshalb unverändertes Allocinchonin, und dieses reagiert daher mit Phenylhydrazin nicht.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

3 *g* Allocinchonin wurden in 45 cm^3 Xylol aufgelöst und die Lösung nach Zugabe von 5 *g* Phenylisocyanat in einem geschlossenen Rohre durch $6^1/_2$ Stunden im wallenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich im Rohre ein weißer krystallinischer Niederschlag ab; von demselben wurde die Flüssigkeit abgesaugt und im Vacuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand, ein gelblicher Syrup mit wenigen Krystallen, wurde mit wenig reinem Benzol übergossen; dabei gieng ein

Theil in Lösung, der andere blieb als weiße Krystallmasse, die unter dem Mikroskope Tafeln zeigte. Diese Krystalle, bei 106° getrocknet und fein zerrieben, fangen bei 228° zu schmelzen an; dabei bleibt ein Theil ungeschmolzen, der sich erst bei 234 bis 236° (dem Schmelzpunkte des Diphenylharnstoffs) verflüssigt.

Der im Rohre abgeschiedene Niederschlag — leicht in 96procentigem Alkohol löslich — wurde aus circa 60procentigem Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt scharf und ohne Zersetzung bei 191·5 bis 192° und ändert den Schmelzpunkt durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin nicht. Unter dem Mikroskope zeigt er gut ausgebildete, vierkantige, farblose, durchsichtige Prismen; Krystallwasser enthält er nicht.

I. 0·0906 *g* Substanz, bei 106° getrocknet, gaben 8·7 *cm*³ N bei 724 *mm* und 18°.

II. 0·0717 *g* Substanz, bei 106° getrocknet, gaben 0·1975 *g* CO_2 und 0·0443 *g* H_2O.

III. 0·08425 *g* Substanz, bei 106° getrocknet, gaben 0·2326 *g* CO_2 und 0·0520 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.CO.NH.C_6H_5$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C	75·5	—	75·14	75·3
H	6·6	—	6·9	6·9
N	10·2	10·5	—	—

0·3 *g* Substanz wurden in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 1 Volum Salzsäure und 1 Volum Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 130° durch 2 Stunden erhitzt. Der Bombeninhalt war nach dem Abkühlen klar; er wurde mit Natronlauge übersättigt, wobei sich eine gelatinöse weiße Masse abschied, und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab mit Chlorkalklösung die Anilinreaction. Das Allocinchonin reagiert nach all diesen Beobachtungen mit Phenylisocyanat gleich einer Hydroxylverbindung.

Umlagerung des sauren Sulfates von Allocinchonin.

8·5 *g* saures Sulfat wurden zuerst ½ Stunde auf 110° dann ¾ Stunden auf 140° erhitzt; dabei verwandelte sich das

Sulfat in eine in der Wärme zähflüssige, dunkel braunrothe Masse, die 7·4 *g* wog. Diese wurde in heißem Wasser gelöst, was leicht und vollständig erfolgte, und die erkaltete Lösung im Scheidetrichter mit NaOH und Äther behandelt. Der Äther nimmt durch die in Lösung gehende Base eine gelbröthliche Farbe an; die ätherunlösliche Base scheidet sich als eine braune harzige Schmiere ab, welche etlichemale in verdünnter H_2SO_4 aufgelöst, mit NH_3 abgeschieden und weiter ausgeäthert wurde.

Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten abdestilliert, enthielten nach der Titration mit normaler Oxalsäure 2·4 *g* Base. Weder das neutrale, noch das saure Oxalat dieser Base waren zum Krystallisieren zu bringen. Die ätherschwerlösliche Base dagegen, die nach der Titration 1·9 *g* betrug, schied nach dem Neutralisieren mit Oxalsäure zunächst eine harzige tiefbraune Masse ab, bei weiterem Concentrieren aber eine aus feinen, seidenglänzenden, von einem Punkte ausgehenden, langen Nadeln bestehende Krystallisation, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 170° schmolz.

0·7310 *g* verloren im Vacuum 0·1582 *g* und dann noch bei 105° 0·0170 *g*, im ganzen also 0·1752 *g*.

I. 0·16155 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·4060 *g* CO_2 und 0·1047 *g* H_2O.
II. 0·1582 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3975 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2+13\,aq$	Gefunden
$12H_2O$	23·7	23·97

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	68·9	68·56	68·53
H	6·96	7·2	—

Unter der Annahme, dass das Oxalat, bei 105° getrocknet, noch 1 Molecül Wasser enthielt, stimmt seine Analyse für eine Base von $C_{19}H_{22}N_2O$. Um das Verhalten dieser Base gegen Phenylhydrazin zu prüfen, wurde aus 0·95 *g* trockenem Oxalat (entsprechend 0·8 *g* Base) die Base abgeschieden, mit 2 cm^3

50procentiger Essigsäure und 12 cm^3 Wasser aufgelöst und, mit 0·4 cm^3 frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt, während 3 Stunden auf 65 bis 70° erhitzt. Das Reactionsgemisch wird sehr bald dunkelroth; nach dem Erkalten wurde mit NaOH ausgefällt und der mit ein wenig Wasser angerührte Niederschlag mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung dunstete im Vacuum zu einer nicht krystallisierenden dunkelroth gefärbten zähflüssigen Masse ein; diese wurde viermal mit kleinen Mengen 25procentigen Alkohol heiß behandelt, um das etwa anhaftende Phenylhydrazin wegzuschaffen, dann in einem Gemische von Alkohol und Chloroform gelöst und im Vacuum eingetrocknet. Es hinterblieb eine tiefrothe, glasige, durchscheinende Masse, die besonders in der Mitte spröde war und beim Kratzen leicht zu gelbem Pulver zerfiel; dieses fängt bei 76° weich zu werden an und zerfließt bei 94 bis 96° unter Zersetzung und Schäumen.

I. 0·1056 *g* vacuumtrockene Substanz gaben bei 16·5° und 728·5 *mm* 12·8 cm^3 N.

II. 0·0502 *g* vacuumtrockene Substanz gaben bei 17·4° und 719 *mm* 6·4 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2 . N_2HC_6H_5$	Gefunden I	Gefunden II
N	14·51	13·5	14·12

Diesen Analysen zufolge ist die Substanz ein Hydrazon und der Schluss gerechtfertigt, dass beim Erhitzen des sauren Sulfates auf 140° das Allocinchonin ebenso in eine Ketoform übergeht wie das Cinchonin.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Allocinchonin.

Neutrales Sulfat, enthaltend 4·86 *g* Base, wurden in 24 cm^3 63procentiger Schwefelsäure (1·53 specifisches Gewicht) auf einem lebhaft kochenden Wasserbade $3^1/_2$ Stunden erwärmt und dann unter guter Eiskühlung mit NH_3 ausgefällt. Es entstand eine milchige Trübung, und ein Theil der Base schied sich ölig ab. Die ölige Abscheidung gieng mit Weingeist von 50% übergossen, bis auf einen Rest, der bei 100° getrocknet

$0 \cdot 28\,g$ wog, bei 212° schmolz und unverändertes Allocinchonin ist, in Lösung. Diese wurde am Wasserbade vom Alkohol befreit, dann mit etwas Salzsäure wieder völlig zur Lösung gebracht und im Scheidetrichter mit Äther und NH_3 behandelt. Auch die von dem erwähnten Öle abgegossene, milchig getrübte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, beide Ätherextracte vereinigt abdestilliert und mit Normal-HCl titriert. Die Menge der verbrauchten Säure entspricht $3 \cdot 69\,g$ Base.

Das so erhaltene Chlorhydrat eingedampft, gibt eine Krystallisation von zu regelmäßigen Aggregaten vereinigten Nadelbüscheln; größere, gut ausgebildete Nadeln waren deutlich sechskantig und am freien Ende mit einem Doma begrenzt. Sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und dieselbe Krystallform wie die soeben beschriebene wieder erhalten.

$0 \cdot 3712\,g$ verloren bei 106° $0 \cdot 0170\,g$, bei 150° noch $0 \cdot 00525\,g$.
$0 \cdot 2378\,g$ gaben $0 \cdot 1031\,g$ AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$	Gefunden
H_2O	5·17	5·99

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl..........	10·72	10·72

Aus $1\,g$ des Chlorhydrates wurde die Base mit NH_3 abgeschieden, in Äther aufgenommen, derselbe mit Ätzkali getrocknet und auf die Hälfte abdestilliert. Es schied sich eine krystallinische Base ab, deren Schmelzpunkt bei 126 bis 126·5° lag und die in absolut alkoholischer Lösung bei $p = 0 \cdot 994\%$, $t = 20°$ C. ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -57°$ zeigte. Für β-Isocinchonin gibt Hesse (Ann. 216, 213) in absolut alkoholischer Lösung bei $p = 3$, $t = 15°$ $[\alpha]_D = -55 \cdot 6°$ an. Das Allocinchonin geht daher mit mäßig verdünnter Schwefelsäure größtentheils in β,*i*-Cinchonin über.

Die beim Neutralisieren des Reactionsgemisches mit NH_3 entstandene milchigtrübe Flüssigkeit wurde nach dem Aus-

äthern, wobei sie sich geklärt hatte, fast zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und so von der Hauptmenge des Ammoniumsulfates befreit. Die klare abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Ätzbaryt ausgefällt, der Überschuss desselben mit CO_2 entfernt und, nachdem diese Fällung abfiltriert war, bis zur Trockene eingedampft; es hinterblieb ein glasiger, gelblicher, durchscheinender Rest, welcher sich in Wasser klar löste und nach dem Schmelzen mit Salpeter beim Auflösen in heißem Wasser Baryumsulfat abschied.

Eine kleine Menge von Allocinchonin geht daher in eine Sulfosäure über.

Über Brasilin und Hämatoxylin.

VI. Mittheilung:

Zur Kenntnis des Brasileïns

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1901.)

In der V. Abhandlung[1] wurden eine Reihe von Bedenken geäußert mit Rücksicht auf die von Gilbody und Perkin (I),[2] sowie von Feuerstein und v. Kostanecki (II)[3] für das Brasilin aufgestellten Constitutionsformeln

O
OH | C.CH$_2$— | OH
C(OH) | OH
CH$_2$
I

O
OH | CH
C(OH)
CH
CH$_2$
OH
OH
II

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 461.

[2] Proceed. Chem. Society, *15*, 27, 75, auch Centralblatt, 1899. I, S. 750, 936.

[3] Berl. Ber., XXXII, 1024.

Die gegen diese Formeln geltend gemachten Einwürfe haben sich in der Folge als stichhältig erwiesen, insoferne als die Herrn Gilbody und Perkin[1] durch ihre eigenen weiteren Beobachtungen sich gezwungen sahen, die von ihnen aufgestellte Formel zu verlassen. Von Kostanecki liegt zwar noch keine Äußerung vor, aber es ist ganz klar, dass die neueren Thatsachen von Gilbody und Perkin, sowie die von Herzig hervorgehobenen Momente sich ebensowenig mit der Formel II als I vereinbaren lassen, zumal sich beide nur in Bezug auf Stellung voneinander unterscheiden.

Gilbody und Perkin[1] haben nämlich bei der Oxydation des Trimethylbrasilins und des Tetramethylhämatoxylins Metahemipinsäure erhalten. Diese wichtige Beobachtung zeigt, dass im Brasilin die Gruppe des Brenzcatechins mit zwei Kohlenstoffatomen des weiteren Restes verbunden sein muss. Die von Herzig constatierte Bildung von Protocatechusäure aus Brasilin steht damit in voller Übereinstimmung.[2]

Der früher erwähnte weitere Rest des Brasilins muss als Resorcylgruppe aufgefasst werden, welche nach der Beobachtung von Feuerstein und Kostanecki eine Seitenkette von mindestens drei Kohlenstoffatomen enthalten muss. Diese beiden Reste

```
OH /\ OH  C              C— /\ OH
  |  |    |                |  |
  |  |    C       und    C—|  | OH
   \/ \  /                  \/
       C
```

[1] Proceed. Chem. Society. *15*, 241. Centralblatt, 1900, I, 298.

[2] So sehr ich die Wichtigkeit der Bildung der Metahemipinsäure hervorheben muss, so wenig kann ich es zugeben, dass damit das Brasilin zum erstenmale als Derivat des Brenzcatechins charakterisiert wurde, wie es sich zum Theil aus der Arbeit von Gilbody und Perkin und ganz besonders aus dem Refer. im Centralblatt zu ergeben scheint. Ich habe in der Abhandlung IV (November 1898) bereits die Gewinnung der Protocatechusäure aus dem Brasilin beschrieben, und in der That haben sowohl Gilbody und Perkin als auch Feuerstein und Kostanecki diese Beobachtung bei Formulierung der bereits citierten Formeln I und II benützt. Ein Blick auf die Formel I genügt, um zu sehen, dass die Herren Gilbody und Perkin schon am 25. März 1899 das Brasilin als Protocatechusäurederivat betrachten. H.

müssen, der Brasilinformel entsprechend, mindestens ein gemeinsames Kohlenstoffatom im Brasilin besitzen.

Das Kohlenstoffgerippe des Brasilins ist mit diesen Thatsachen so gut wie gegeben, und es handelt sich jetzt nur darum, die feinere Configuration dieser Verbindung auf Grund sicher ermittelter Thatsachen zu erschließen. Selbstverständlich lassen sich schon jetzt eine Reihe von Formeln aufstellen, welche der Wahrheit wohl näher kommen, aber keineswegs in jeder Beziehung über die Reactionen der Körper Aufschluss geben können. Es könnte dies nur durch einen Zufall geschehen, da sehr viele fundamentale Thatsachen überhaupt noch nicht aufgeklärt erscheinen. Diese Thatsachen sind in der V. Abhandlung zusammengestellt, und die dort aufgeworfenen, für die Constitution des Brasilins sehr wichtigen Fragen sind bis jetzt leider noch immer offen geblieben.

Die neueste, von Gilbody und Perkin[1] aufgestellte Brasilinformel

O
OH H OH
H OH
CHOH

betreffend, möchten wir nur bemerken, dass wir Schlüsse aus den complicierten Oxydationsproducten für ein wenig gewagt halten, da offenbar der Mechanismus dieser Reactionen nicht so einfach ist. Was uns aber außerdem noch nicht völlig bewiesen erscheint, ist die Anwesenheit des Pyronringes im Brasilin selbst, und hier kommen wir zu der Frage, welche unserer Ansicht nach momentan den Kern der Sache bildet, nämlich zur Constitution des Brasileïns.

Die Zahl der Hydroxylgruppen im Brasileïn betreffend hat zwar Herzig[2] ein Monoacetyltrimethylbrasileïn dargestellt, konnte aber dasselbe nicht wieder in Brasileïn verwandeln, so dass dessen Constitution nicht absolut sicher feststeht, zumal

[1] Proceed. Chem. Society, *16*, 105. Centralblatt, 1900, I, 1292.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 740.

die Substanz nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Anderseits muss man bedenken, dass durch die ausgeführte Acetylbestimmung in diesem Falle gleichzeitig eine Bestimmung der Moleculargröße gegeben ist.

Acetylderivate des Brasileïns konnten wir bisher direct nicht darstellen, da die Lösung in Essigsäureanhydrid sich sehr stark verfärbt und nur amorphe schmierige Massen entstehen. Durch wiederholtes fractioniertes Ausfällen aus Eisessig mit Wasser kann man einen festen, aber amorphen Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 80° liegt. Diese Verbindung ist vorläufig mit Rücksicht auf die mangelnden Kriterien der Reinheit nicht analysiert worden.

Die Versuche zur directen Acetylierung sind mannigfach variiert worden, indem neben Anhydrid Natriumacetat, Chlorzink und Schwefelsäure angewendet wurden, ohne dass das Resultat ein wesentlich anderes geworden wäre.

Schall und Dralle[1] haben zwar krystallisierte Acetylproducte erhalten und beschrieben, aber die bei der Analyse erhaltenen Daten geben kein klares Bild der Zusammensetzung, und es haben daher die Autoren selbst sich mit großer Reserve ausgesprochen. Es mussten additionell theils Essigsäure, theils Essigsäureanhydrid in die Formel hineingerechnet werden, und auch dann ließ die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und gerechneten Zahlen manches zu wünschen übrig.

Das von Schall und Dralle[2] zuletzt beschriebene Acetylderivat war übrigens mit Anhydrid bei Gegenwart von Zinkstaub dargestellt worden, und es lag daher die Vermuthung sehr nahe, dass es von einem wenigstens zum Theile reducierten Brasileïn sich ableitet.

Wir haben nun versucht, die Acetylierung derart umzuwandeln, dass wir das Derivat des vollkommen reducierten Brasileïns erhalten könnten. Zu diesem Behufe wurde das Brasileïn vorerst mit Zinkstaub und Eisessig reduciert und dann direct mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt. Dabei erhielten wir einen Körper, der als ein Tetraacetylderivat

[1] Berl. Ber., XXII, 1562.
[2] Berl. Ber., XXIII, 1435.



einer Substanz aufgefasst werden muss, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ gegeben ist.

Das fünfte, im Brasilin und Brasileïn nicht als Hydroxylgruppe vorhandene Sauerstoffatom ist also ganz verschwunden, und wir haben nun einen Körper vor uns, dessen Sauerstoffatome jedenfalls nur als Hydroxylgruppen existieren können.

Die beste Ausbeute ergab sich bei dem folgenden Verfahren.

Je 5 *g* Brasileïn werden mit 20 *g* Zinkstaub und 100 *cm*³ Eisessig etwa 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die hiebei entstehende, schwach gelbliche Lösung zeigt eine große Tendenz zur Reoxydation und Dunkelfärbung. Mit Rücksicht darauf wird am Ende der Reaction neuerdings eine geringe Menge Zinkstaub hinzugefügt und dann 5 *g* Natriumacetat und 60 *g* Essigsäureanhydrid eingetragen. Zum Behufe der vollkommenen Acetylierung wird dann längere Zeit (4 bis 5 Stunden) gekocht, vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ausgefällt. Das Acetylderivat scheidet sich hiebei in Form einer weißen, mitunter schwach gelblich gefärbten Masse ab, welche sich meist gut absaugen lässt. Diese wird mit etwa 300 *cm*² Alkohol aufgekocht, wobei ein Theil in der Wärme ungelöst bleibt, während ein anderer Theil sich löst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Die ungelöst gebliebene Substanz ist nahezu rein und zeigt ohne jedes Umkrystallisieren nahezu den richtigen Schmelzpunkt. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man weiße Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 210 bis 211°. Diese Verbindung wurde wiederholt erhalten, und die Analysen stammen von Substanzen verschiedener Darstellung her.

Darstellung I. *a)* 0·1949 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·4728 *g* Kohlensäure und 0·0853 *g* Wasser.

Darstellung I. *b)* 0·2308 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5577 *g* Kohlensäure und 0·0989 *g* Wasser.

Darstellung II. 0·3228 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·7822 *g* Kohlensäure und 0·1396 *g* Wasser.

Darstellung III. 0·2220 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5390 *g* Kohlensäure und 0·0937 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$
	I a	I b	II	III	
C	66·15	65·90	66·08	66·21	66·05
H	4·86	4·76	4·80	4·69	4·58

Die Übereinstimmung der gefundenen und gerechneten Zahlen ist ziemlich gut. Es muss aber immerhin die Möglichkeit der Formel $C_{16}H_{10}(OC_2H_3O)_4$ zugegeben werden. Letztere erfordert 65·75% C und 5·03% H.

Die Acetylbestimmung wurde nach Wenzel vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

I. 0·4540 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben im Wasserbade mit einer Schwefelsäure 3 : 1 ein Destillat, welches 42·4 *cm*³ 1/10 n. KOH neutralisierte.

II. 0·4284 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben im Wasserbade mit einer Schwefelsäure 2 : 1 ein Destillat, welches 39·7 *cm*³ 1/10 n. KOH neutralisierte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$
	I	II	
Essigsäure	56·03	55·64	55·04

Die kryoskopische Bestimmung der Moleculargröße mittels Phenol ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Phenols 18·5 *g*.
Gewicht der Substanz 0·2377 *g*.
Depression 0·200° C.

	Gefunden	Berechnet
M	469	436

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Grundsubstanz dieser Acetylverbindung rein darzustellen, und ebensowenig konnten wir durch Reoxydation derselben Brasileïn erhalten. Wohl aber konnten wir nachweisen, dass bei der Verseifung mittels Alkalien eine rothe Lösung entsteht, welche, obwohl minder intensiv, in der Nuance doch einer alkalischen Brasileïnlösung vollkommen entspricht.

Die Ausbeute an reinem Acetylproduct war im besten Falle 60% vom angewandten Brasileïn.

Die Aufarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen erwies sich bisher nicht lohnend. Aus den letzten Laugen konnte eine Substanz erhalten werden, welche zwar amorph ist, aber doch aus Eisessig mit Wasser in brauchbarem Zustande gefällt werden kann. Sie zeigte den Schmelzpunkt bei circa 80° und kann daher vielleicht mit dem direct aus dem Brasileïn darstellbaren Acetylproducte identisch sein. Die Zwischenfractionen zeigten zwar viel höhere Schmelzpunkte, wie z. B. 130 bis 135, 150 bis 155 u. s. w., aber trotzdem konnte das krystallisierte Acetylproduct vom Fusionspunkte 210° aus diesen Fractionen nicht erhalten werden. Es scheint, dass die geringste Menge des amorphen Körpers genügt, um die Reindarstellung der oberwähnten Substanz unmöglich zu machen. Jedenfalls kann man trotzdem annehmen, dass unsere Angaben die factische Ausbeute noch lange nicht erschöpft haben, zumal auch ein Theil der Substanz beim Zinkstaub zurückbleibt.

Dass es sich bei dieser Reaction nicht um eine gewöhnliche Reduction handelt, sondern die Hydroxylgruppen des Brasileïns eine entscheidende Rolle dabei spielen, beweist der Umstand, dass dieses Acetylderivat nicht erhalten wird, wenn man zuerst mit Natriumacetat und Anhydrid acetyliert und dann mit Zinkstaub und Eisessig reduciert.

Wir haben außerdem auch das Brasilin mit allen Agentien genau so behandelt, wie beim Brasileïn oben beschrieben wurde, und erhielten als Resultat das bereits bekannte, gut charakterisierte Tetraacetylbrasilin, so dass beim Brasilin gar keine Einwirkung zu constatieren wäre.

Bei einiger Modification der Einwirkung des Anhydrids und des Eisessigs bei Gegenwart von Natriumacetat und Zinkstaub auf das Brasileïn konnten wir eine zweite Verbindung erhalten, welche mit der oben erwähnten nicht identisch ist und die jedenfalls sich ebenfalls von einem reducierten Brasileïn ableitet.

Wir gedenken nunmehr die Alkylierung der von uns eben beschriebenen Verbindungen vorzunehmen und hoffen durch das Studium der Zersetzung der Alkylderivate genaueren Aufschluss über die Configuration der Substanzen zu erlangen, und es wird sich dann wohl so mancher Rückschluss auf das Brasilin und Brasileïn ergeben.

Außerdem wird zunächst eine erneuerte Untersuchung der Acetylalkylbrasileïne beabsichtigt.

Über die Constitution des Mononitrosoorcins

von

Privatdocent Dr. **Ferdinand Henrich.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität zu Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Theoretischer Theil.

Das Mononitrosoorcin wurde im Jahre 1884 von Ch. Kraemer[1] zum erstenmale dargestellt und ihm die Formel:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \Big\rangle C_6H_2 \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ NO \end{matrix}$$

ertheilt. In demselben Jahre fand H. Goldschmidt,[2] dass die Producte der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone ganz allgemein identisch sind mit den Nitrosophenolen. Infolge dessen gewöhnte man sich daran, die Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Phenole als Oxime der entsprechenden Chinone aufzufassen. Für das Mononitrosoorcin findet man die Chinonoximformel wohl zuerst in Roskoe-Schorlemmers ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. 4, S. 378. Es erscheint darnach als ein Oxytoluchinonoxim:

$$\begin{matrix} & CO & \\ HC & & CH \\ HO.C & & CCH_3 \\ & C & \\ & \| & \\ & N.OH & \end{matrix}$$

[1] Berl. Ber., *17*, 1883 (1884).

[2] Berl. Ber., *17*, 213.

in welchem sich die Isonitrosogruppe zu dem einen Phenolsauerstoffatom in Ortho-, zu dem anderen in Parastellung befindet.

Dass sich wirklich die Oximidogruppe zu einem Phenolsauerstoffatom in Orthostellung befindet, ergab sich aus dem Studium des Amidoorcins, welches man durch Reduction aus dem Nitrosoorcin erhält. Wie ich bereits früher[1] an dieser Stelle zeigte, ist das Amidoorcin zur Bildung von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Orthocondensationsproducten in hohem Maße befähigt.

Die Bildung des Nitrosoorcins aus Orcin und salpetriger Säure kann man sich in zweierlei Weise denken. Entweder reagiert das Orcin dabei als wirkliches Phenol, oder in einer seiner tautomeren Formen als Mono- oder Diketon. Im ersteren Falle hätte sich nach den üblichen Annahmen zuerst ein wirkliches Nitrosophenol bilden müssen, das sich unmittelbar nach seiner Entstehung in die Ketonform umlagert:

$$(HO)_2(CH_3)C_6H_2\boxed{H+HO}NO = H_2O+(HO)_2(CH_3)C_6H_2NO$$

$$(HO)_2(CH_3)C_6H_2NO \rightarrow (HO)(CH_3)C_6H_2\begin{matrix}:O\\:NOH.\end{matrix}$$

Im zweiten Falle muss man die Reaction etwa folgendermaßen formulieren:

$$(HO)(CH_3)C_6H_2\begin{cases}:O\\ \boxed{H_2+O}NOH\end{cases} = H_2O+(HO)(CH_3)C_6H_2\begin{matrix}:O\\:NOH.\end{matrix}$$

Ich habe gezeigt, dass sich bei der zuletzt gemachten Annahme die Nitrosierung der Phenole auf gewisse bekannte Vorgänge der Fettreihe zurückführen lässt.

Schon Herzig und Zeisel kamen[2] zu dem Resultate, dass Resorcin (Orcin und andere Verbindungen) bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl und Alkali in seiner vollständig umgelagerten, tautomeren Form:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 483.

[2] Monatshefte für Chemie, *11*, 295.

CO
HC ⁄ \ CH_2
HC \ ⁄ CO
C
H_2

reagieren müsse. In dieser Form enthalte das Resorcin die Atomgruppierung $.CO.CH_2.CO$, von der man in der Fettreihe weiß, dass sie bei der analogen Reaction in die Gruppe $.CO.\overset{(C_2H_5)_2}{\ddot{C}}.CO.$ verwandelt wird. Körper mit der Atomgruppierung $.CO.CH_2.CO.$ reagieren indessen auch mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt und Bildung von Isonitrosoverbindungen $.CO.\overset{N.OH}{\ddot{C}}.CO.$. Da ich nun am Beispiele des Glutakonsäureesters[1] nachwies, dass auch die Gruppe $.CH:CH.CH_2.CO.$ gegen Halogenalkyl und Alkali, sowie gegen salpetrige Säure etc. reactionsfähig ist, so ließ sich auch die Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf Resorcin, Orcin etc. leicht und verständlich unter der Annahme erklären, dass diese Verbindungen in ihren Ketoformen nitrosiert werden. Betrachten wir das Orcin, so reagierte es in dem besagten Falle nach der Formel:

O
‖
H ⁄ 1 \ H_2
6 2
CH_3— ‖ | =O
4
H_2

und das Dinitrosoorcin konnte nur die Formel:

O
‖
H ⁄ \ 2 =NOH
CH_3— ‖ 4 | =O
‖
NOH

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 239; Ber., *31*, 2103 (1898); *32*, 668.

haben. Die früher discutierte Formel:

O
HON=
CH$_3$ =O
NOH

welche schon längst widerlegt ist, war durch die gemachte Annahme von vorneherein ausgeschlossen.

Wirken aber nicht 2 Molecüle, sondern nur 1 Molecül salpetrige Säure auf das Orcin, so ist es am wahrscheinlichsten, dass die Isonitrosogruppe entweder an das Kohlenstoffatom Nr. 2 oder Nr. 4 oder an beide tritt, so dass ein Gemisch zweier Isonitrosoderivate entsteht. Bei dem näheren Studium der Einwirkung von 1 Molecül salpetriger Säure auf Orcin[1] ergab es sich, dass in der That zwei untereinander verschiedene Derivate entstehen. Es zeigte sich aber, dass bei beiden Mononitrosoorcinen die Isonitrosogruppe an ein- und derselben Stelle sitze, denn sie ließen sich wechselseitig ineinander überführen. Damals wurden beide Isonitrosoderivate als tautomer im Sinne folgender Formeln:

O
H H$_2$
CH$_3$— =O
N.OH

und

O
H H
CH$_3$ —OH
N.OH

angesprochen. Nach dem oben Ausgeführten sind die folgenden Formeln ebenso berechtigt:

O
H =NOH
CH$_3$ =O
H$_2$

und

O
H =NOH
CH$_3$ —OH
H

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 142.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Paaren von Formeln konnte in folgender Weise getroffen werden. Das Mononitrosoorcin lässt sich beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure in einen Methyläther überführen, bei welchem die Methoxylgruppe nicht am Stickstoff, sondern, wie unzweideutig gezeigt wurde,[1] am Kohlenstoff sitzt. Derselbe Methyläther entsteht nämlich aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure. Nach dem Vorerwähnten mussten diese Methyläther eine der folgenden Formeln besitzen:

O
H H
CH_3 —OCH_3
N.OH

oder

O
H =N.OH
CH_3 —OCH_3
H

Durch Reduction hätten aus diesen Nitrosoverbindungen folgende Amine entstehen müssen:

I
OH
H H
CH_3 —OCH_3
NH_2

oder

II
OH
H —NH_2
CH_3— —OCH_3
H

Man sieht sofort, dass sich in einem Amin der ersten Formel die Hydroxyl- und Amidogruppe in Para-Stellung und in einem Amin der zweiten Formel in Ortho-Stellung befinden. Das Amin der Formel I hätte sich demnach leicht zu einem Chinon oxydieren lassen müssen und wäre der Orthocondensation nicht fähig gewesen, ohne die Methoxylgruppe abzuspalten; ein Amin der Formel II konnte nicht zum Chinon oxydiert werden, musste aber der Orthocondensation fähig

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 142.

sein unter Erhaltung der Methoxylgruppe. Das Experiment zeigte, dass das letztere der Fall ist.

Selbstverständlich war das Amin, welches durch Reduction desjenigen Methyläthers entsteht, der sich durch Esterificierung des Nitrosoorcins mit Methylalkohol und Salzsäure bildet, durchaus identisch mit dem Reductionsproducte des Körpers, der sich aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet. Trotzdem mehrere Versuche angestellt wurden, war es nicht möglich, dieses Amin zu einem Chinon zu oxydieren. Aus diesem Amin lässt sich einerseits ein Monoacetyl- und anderseits ein Monobenzoylderivat gewinnen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}NH.COCH_3\\OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}NH.CO.C_6H_5\\OH.\end{matrix}$$

Durch trockene Destillation entstehen aus diesen Verbindungen neue, welche sich in der Zusammensetzung von den ursprünglichen durch den Mindergehalt von 1 Molecül Wasser unterscheiden und welche die Methoxylgruppe durchaus intact enthalten, wie quantitative Bestimmungen ergaben. Alles wies darauf hin, dass die neuen Körper Orthocondensationsproducte der Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!\!>C.CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5,$$

also μ-Methyl-, respective μ-Phenylmethoxytoluoxazole sind. Sie konnten denn auch durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf die beiden Oxytoluoxazole:

$$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!\!>C.CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$$

erhalten werden.

Daraus folgt für das Amin, dass sich Hydroxyl- und Amidogruppe in seinem Molecüle in Ortho-Stellung befinden, und dieselbe Stellung von Stickstoff und Sauerstoff müssen wir darnach auch im Mononitrosoorcin annehmen. Deshalb

ertheile ich den von mir untersuchten beiden Modificationen des Mononitrosoorcins bis auf weiteres folgende Formeln:

```
        O                              O
        ‖                              ‖
H—                =NOH        H—                =N.OH
CH3               =O          CH3—              —OH
        H2                             H
```

Die Formeln aller Derivate des Amidoorcins[1] sind hiernach entsprechend abzuändern.

Auf die Übereinstimmung der Eigenschaften des Monomethylnitrosoorcins und seiner Derivate mit den von Weidel, Moldauer und Pollak,[2] sowie von Kietaibl[3] zuerst dargestellten wirklichen Orthochinonoximen ist schon früher[4] hingewiesen worden und kann auf das damals Ausgeführte verwiesen werden. Am schärfsten wäre der Beweis, dass Nitrosoorcin ein Orthochinonoxim ist, dadurch erbracht worden, dass man bei der Nitrosierung des Orcinmonomethyläthers neben dem Körper, von dem bisher die Rede war, einen isomeren gefunden hätte, in welchem die Hydroxyl- und Amidogruppe sich in Parastellung zueinander befinden, in Analogie zu Kietaibls Arbeit. Thatsächlich erhielt ich bei nicht ganz reinem Monomethylorcin durch Nitrosierung neben dem eigentlichen Nitrosoorcinmonomethyläther noch einen zweiten, heller gefärbten Körper. Derselbe wich indessen in seiner Zusammensetzung so erheblich von dem Methyläther des Nitrosoorcins ab, dass an eine Isomerie nicht zu denken war. Über die Constitution dieser Verbindung soll erst dann berichtet werden, wenn sie eingehender als bisher untersucht ist. Ganz reines Monomethylorcin lieferte mit salpetriger Säure nur ein Nitrosoderivat.

Wie sich Orcin mit Methylalkohol und Salzsäure esterificieren lässt, so entsteht auch ein Äther durch Einwirkung von Äthylalkohol und Salzsäure. Hier ist die Äthoxylgruppe

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 483.

[2] Ibid., *17*, 462; *18*, 347.

[3] Ibid., *19*, 536.

[4] Ber., *32*, 3421.

ebenfalls nicht an den Stickstoff, sondern an den Kohlenstoff gekettet, und es bildet sich die Verbindung auch aus dem Monoäthyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Monomethylorcins. Bekanntlich haben Herzig und Zeisel gezeigt, dass bei der Behandlung von Orcin mit einem Überschusse von Jodäthyl und Ätzkali ein compliciertes Gemisch von mehreren — auch am Kohlenstoffe äthylierten — Äthylderivaten entsteht. Wenn man Orcin, Jodmethyl und Natriumalkoholat in monomolecularem Verhältnisse aufeinander einwirken lässt, so entsteht dasselbe Gemisch mit verschobenen Mengenverhältnissen und aus ihm wurde das Monomethylorcin in folgender Weise isoliert:

71 *g* krystallisiertes (wasserhaltiges) Orcin (1 Molecül) wurden in derselben Menge Alkohol gelöst, eine Lösung von 12 *g* Natrium (1 Atom) in 240 cm^3 Alkohol zugegeben und abgekühlt. Dazu kamen 96 *g* Jodmethyl (1·2 Molecüle). Es trat allmählich Erwärmung ein, und nun wurde die dunkle Reactionsflüssigkeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit ganz durchsichtig und hellroth; die Neutralität ist eingetreten. Durch Abdestillieren auf einem Drahtnetze wurde die Hauptmenge des Alkohols entfernt, die Reactionsmasse zur Auflösung des ausgeschiedenen Jodnatriums mit Wasser versetzt und dann ausgeäthert. Die abgehobene ätherische Lösung wurde nun zur Isolierung des Monomethylorcins mit zehnprocentiger wässeriger Natronlauge fractioniert ausgeschüttelt. Da das Orcin wesentlich stärker sauer ist als sein Monomethyläther, so geht es fast ausschließlich in die ersten 100 cm^3 Natronlauge. Etwa 150 cm^3 Natronlauge entziehen dann der ätherischen Lösung alles weitere Orcin und monomethylierte Orcin, wobei letzteres bedeutend überwiegt. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet man durch Ansäuern die Phenole wieder ab, äthert sie von neuem aus und trocknet diese Lösung. Dann wird der Äther abdestilliert und das Monomethylorcin ausfractioniert. Dabei wurde zunächst in zwei Fractionen zerlegt,

von denen die eine alles enthielt, was bis 270° übergieng, die andere das, was darüber destillierte. Aus der ersten Fraction wurden schließlich durch weitere Destillation zwei Fractionen erhalten.

Fraction I, Siedepunkt 256 bis 260° (732 *mm*), war fast reines Monomethylorcin, denn sie war aus einer Fraction erhalten worden, welche schon 20·4% Methoxyl (berechnet 22·5%) enthielt. Eine Elementaranalyse bestätigte die Reinheit.

0·1934 *g* Substanz lieferten 0·493 *g* CO_2 und 0·1279 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_3C_6H_3\langle{}^{OH}_{OCH_3}$	Gefunden
C	69·51	69·52
H	7·31	7·41

Fraction II, Siedepunkt 260 bis 265°, war leider nicht analysiert worden.

Beide Fractionen wurden mit salpetriger Säure in Reaction gebracht, und es zeigte sich, dass Fraction I damit nur ein Mononitrosoderivat, Fraction II dagegen deren zwei lieferte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Fractionen I und II. 25 *g* einer jeden Fraction wurden in 50 cm^3 Alkohol und 40 cm^3 Eisessig gelöst und mit Kältemischung auf —15° abgekühlt. Hierzu ließ man 20 *g* Natriumnitrit, in 60 cm^3 Wasser gelöst, ziemlich rasch hinzufließen, wobei die Temperatur nicht über —5° stieg. Das Nitrit wurde noch mit 10 bis 20 cm^3 Wasser nachgespült. Nach circa ½ bis 1 Stunde hatte sich ein Niederschlag ausgeschieden, dessen Menge etwa 9 *g* betrug, und welcher von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt wurde. Am anderen Tage hatte die Mutterlauge nochmals 9 bis 10 *g* Krystallmasse abgeschieden. Das was dann noch aus der Mutterlauge abzuscheiden versucht wurde, war von solcher Beschaffenheit, dass die weitere Verarbeitung kein Resultat versprach.

Nachdem die beiden Krystallausscheidungen im Vacuum scharf getrocknet waren, wurden sie fein gepulvert und jede für sich mit Benzol bei Zimmertemperatur extrahiert.

Bei den Ausscheidungen der Nitrosierung der Fraction I gieng so gut wie alles in das Benzol über. Die Abscheidungen von der Nitrosierung der Fraction II gaben ebenfalls sehr viel an das Benzol ab; indessen blieben 3 bis 4 *g* einer schmutzig grau gefärbten Masse zurück.

Ich bezeichne das Product, welches mit dunkler Farbe in die Benzollösung übergeht, mit *A*; der in kaltem Benzol unlösliche, schmutziggraue Rückstand heiße *B*.

Untersuchung von *A*.

Aus der eingeengten Benzollösung krystallisieren braune Krystalle, welche noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieser Körper zeigte nach der Reinigung durch das Kaliumsalz den Schmelzpunkt 119 bis 120° und war in Krystallform und allen Eigenschaften identisch: erstens mit dem früher[1] beschriebenen Producte der Einwirkung freier salpetriger Säure auf Monomethylorcin, zweitens mit dem Körper, der aus Monomethylorcin und Amylnitrit in alkalisch-alkoholischer Lösung erhalten wurde, und drittens mit dem Producte der Esterificierung von Mononitrosoorcin mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure.

Die auf vier verschiedenen Wegen erhaltenen Producte geben alle ein grünes Natriumsalz von charakteristischem Aussehen; alle liefern ein- und dasselbe Reductionsproduct von höchst charakteristischen Eigenschaften; kurz an ihrer Identität kann nicht gezweifelt werden.

Die Untersuchung dieser Verbindung bildet den hauptsächlichen Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Vorher seien aber die Resultate der Untersuchung der Verbindung *B* — soweit dieselbe durchgeführt ist — mitgetheilt.

Die schmutziggraue Masse, welche in kaltem Benzol unlöslich war, kann aus heißem Benzol oder aus Chloroform umkrystallisiert werden. Man erhält sie so in schwach gelb gefärbten, lanzettförmigen Nädelchen. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bot die Schmelzerscheinung dasselbe

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 176.

Bild. Zwischen 160 bis 165° tritt, besonders in dem oberen Theile des Schmelzpunktröhrchens, soweit es in die Schwefelsäure taucht, eine Dunkelrothbraunfärbung der Substanz ein. Diese Erscheinung verbreitet sich allmählich über die ganze Substanz, und bei 180° findet Zersetzung unter heftiger Gasentwickelung statt. Die Analysen einer Anzahl von Darstellungen haben bis jetzt übereinstimmende Resultate noch nicht ergeben, und da das Material kostbar ist, konnten nur noch folgende Eigenschaften des Körpers constatiert werden: Er ist in Ätzalkalien und Soda löslich und bildet ein grünes Kaliumsalz. Chloroform und Benzol sind die besten Krystallisationsmittel für den Körper; ersteres löst ihn in der Kälte leichter als letzteres. Eisessig löst schon in der Kälte sehr leicht auf, Ligroin fast gar nicht. Auch in kaltem Äther ist die Verbindung schwer löslich.

Den Methyläther des Nitrosoorcins stellt man am besten aus dem Nitrosoorcin durch Esterificierung mit Methylalkohol und Salzsäure dar. Da es für diese Untersuchung von der größten Wichtigkeit war, nachzuweisen, dass die Methylgruppe hier nicht das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzt, welche am Stickstoff haftet, so wurde die Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduciert. Indem die Isonitrosogruppe hierbei in die Amidogruppe übergeht, hätte ein Molecül, das die Gruppierung $:N.OCH_3$ enthält, sein Methoxyl verlieren müssen. Das Reductionsproduct des Methyläthers des Nitrosoorcins aus Nitrosoorcin mit Salzsäure und Methylalkohol enthält aber noch eine Methoxylgruppe, welche nach der schönen Methode von Zeisel quantitativ bestimmt wurde:

0·323 *g* Substanz lieferten 0·3811 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_3(OH)(NH_2)C_6H_3.OCH_3$	Gefunden
OCH_3	16·36	15·59

Außerdem ist dieses Reductionsproduct identisch mit demjenigen, welches aus dem Körper, der sich aus dem Monomethyläther des Orcins mit salpetriger Säure bildet, durch

Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wird. Das wurde durch folgenden Vergleich festgestellt:

Die Chlorhydrate der beiden Reductionsproducte haben die gleiche Krystallform: rechteckige, lange Nädelchen, welche übereinstimmend eine sehr charakteristische Spaltbarkeit auf den Hauptflächen zeigen.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung beider Chlorhydrate gelb. Die gelbe Farbe bleibt einige Zeit, erhält aber dann einen Stich ins Röthliche.

Die Benzoylderivate beider Basen sahen unter dem Mikroskop ganz gleich aus; sie fiengen an, bei 213° zu sintern und schmolzen conform bei 215·5 bis 216°. Genau ebenso verhielten sich die Acetylderivate beider Verbindungen, welche gemeinsam bei 154 bis 156° schmolzen, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten war. Durch Destillation dieser Acetylderivate entsteht ein- und dasselbe Anhydroproduct, dass einen charakteristischen Geruch besitzt, bei 66° zu sintern anfängt und bei 70 bis 71° schmilzt.

Nachdem hierdurch die völlige Identität der auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Basen erwiesen war, wurde

I. Die Acetylierung,

II. Die Benzoylierung des Methyläthers des Amidoorcins studiert und gezeigt, dass die hierbei entstehenden Verbindungen imstande sind, in Anhydrokörper überzugehen.

I. Acetylierung des monomethylierten Amidoorcins.

Am besten verfährt man hierbei wie folgt: 5 *g* salzsaures Methylamidoorcin wurden mit 2·5 *g* entwässertem Natriumacetat und 30 *g* Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Darauf destilliert man das überschüssige Anhydrid im Vacuum ab und scheidet durch Zusatz von Wasser und durch Schütteln das Acetylderivat in Klümpchen ab. Aus verdünntem Alkohol (1 Volum Sprit mit Wasser auf 3 Volume verdünnt) ließ sich der Körper umkrystallisieren. Analyse:

I. 0·1554 *g* Substanz lieferten 0·3481 *g* CO_2 und 0·0974 *g* H_2O.
II. 0·1633 *g* Substanz lieferten 0·3669 *g* CO_2 und 0·0959 *g* H_2O.
III. 0·1662 *g* Substanz lieferten 11 cm^3 N bei 736 *mm* und 17·5°.



In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9O_2NH.COCH_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	61·49	61·09	61·28	—
H	6·73	7·03	6·58	—
N	7·19	—	—	7·44

Eine Methoxylbestimmung gab ebenfalls stimmende Zahlen:

0·3078 *g* Substanz lieferten 0·3688 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	15·90	15·84

Das Monoacetyl-Methylamidoorcin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkte 156 bis 157°, nachdem es vorher stark zu sintern beginnt. Äther löst in der Kälte und Wärme ziemlich schwer, Alkohol dagegen in der Kälte bereits ziemlich leicht auf. Eisessig und Chloroform lösen in der Kälte wenig, in der Wärme mehr auf. Ähnlich verhält sich Benzol, nur löst es die Verbindung etwas schwerer. Petroläther nimmt so gut wie nichts von ihr auf.

Schon verdünnte Soda löst die Verbindung in der Kälte und scheidet sie beim Ansäuern wieder aus. Auch dies Verhalten spricht für die Constitution:

$$CH_3.C_6H_2\begin{matrix}.OH\\.OCH_3\\.NH.COCH_3.\end{matrix}$$

Trockene Destillation des acetylierten Monomethyläthers des Amidoorcins. Das soeben beschriebene Monoacetyl-Methylamidoorcin wurde in einem Fractionierkolben mit niedrigem Ansatzrohre zuerst einige Zeit im Sieden erhalten und dann rasch destilliert. Zuerst gieng ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid über und bei 255 bis 260° folgte ein Destillat, das unmittelbar in der Vorlage erstarrte. Der so entstandene Körper ließ sich aus verdünntem Alkohol (2·5 Volum Alkohol mit Wasser auf 3 Volume verdünnt) umkrystallisieren.

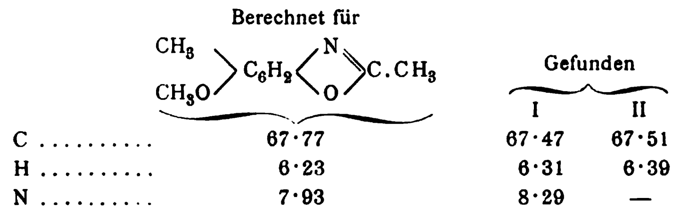
Man kann auch direct vom Monomethyläther des Amidoorcins ausgehen und in folgender Weise schneller zu der neuen Verbindung gelangen: 10 *g* salzsaures Methylamidoorcin wurden mit 100 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluss erhitzt. Es entwich Salzsäure. Dann wurde die Hauptmenge des Anhydrides abdestilliert, der Rest in einen kleinen Fractionierkolben mit niedrigem Ansatzrohre übergefüllt und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss destilliert. Das Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und analysiert.

0·1304 *g* Substanz lieferten 9·8 cm^3 N bei 733 *mm* und 21°.

I. 0·1492 *g* Substanz lieferten 0·3691 *g* CO_2 und 0·0845 *g* H_2O.

II. 0·1977 *g* Substanz lieferten 0·4894 *g* CO_2 und 0·1135 *g* H_2O.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $\begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!>\!C.CH_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	67·77	67·47	67·51
H	6·23	6·31	6·39
N	7·93	8·29	—

Eine Methoxylbestimmung ergab sehr gut stimmende Werte:

0·3152 *g* Substanz lieferten 0·419 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	17·51	17·56

Moleculargewichtsbestimmungen, in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ausgeführt, zeigten, dass die Verbindung monomolecular ist.

A. Benzol $k=50$; angewendetes Lösungsmittel 17·9 *g*.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	*m* Gefunden	*m* Berechnet
0·0757 *g*	0·133°	159	177
0·1759	0·306	160	—
0·3523	0·595	165	—
0·5560	0·921	168	—

B. Eisessig $k = 39$; angewendetes Lösungsmittel 16·5 *g*.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	*m* Gefunden	*m* Berechnet
0·2183 *g*	0·34°	152	177
0·5161	0.747°	173	—

Von Methylalkohol, Benzol und Eisessig wird die Verbindung in der Kälte leicht gelöst. Äther, Chloroform und Alkohol lösen bei Zimmertemperatur momentan auf. Kaltes Ligroin nimmt eine mäßige Menge, heißes mehr auf.

In Alkalien ist die Verbindung gänzlich unlöslich. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge schmilzt die Verbindung und schwimmt in Form von Tropfen auf der Lauge. Hierbei tritt besonders der charakteristische, gewürzige Geruch der Verbindung hervor.

Die Verbindung beginnt bei circa 67° zu sintern und schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren constant bei 71·5 bis 72°.

Spaltung mit concentrierter Salzsäure im Rohr. 1 *g* Substanz wurde im Rohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisierte salzsaures Amidoorcin aus, das durch seine charakteristischesten Eigenschaften identificiert wurde.

Methylierung des Methyl-Oxytoluoxazols mit Jodmethyl und Natriumalkoholat.

1·6 *g* Methyl-Oxytoluoxazol und 0·24 *g* Natrium wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit 1·6 *g* Jodmethyl unter Rückfluss gekocht, dann wurde nochmals etwas Natrium und Jodmethyl zugegeben und wieder einige Zeit gekocht, bis die neutrale Reaction eingetreten war. Durch Zusatz von Wasser wurde das Methylierungsproduct abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte nach Schmelzpunkt, Krystallform und Geruch völlige Übereinstimmung mit dem durch Destillation von Acetyl-Methylamidoorcin erhaltenen Äther.

II. Benzoylierung des Methyläthers des Amidoorcins.

5 *g* frisch dargestelltes Methylamidoorcin (1 Molecül) wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst, 8 bis 9 *g* Benzoylchlorid (2 Molecüle) zugegeben und nun unter tüchtigem Durchschütteln allmählich mit zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Zuerst wurde so viel wässerige Lauge zugegeben, dass die Base aus dem salzsauren Salze frei gemacht werden konnte, dann kam in kleinen Portionen diejenige Menge zu, welche nothwendig war, um das Benzoylchlorid zu zersetzen. Das Benzoylderivat schied sich als krümelige Masse ab, welche zuerst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Am besten krystallisierte die Verbindung aus einer Mischung von 6 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser.

Obwohl 2 Molecüle Benzoylchlorid in Reaction gebracht worden waren, hatte sich der Analyse zufolge doch nur ein Monobenzoylderivat gebildet.

I. 0·1234 *g* Substanz lieferten 0·3175 *g* CO_2 und 0·0731 *g* H_2O.
II. 0·1497 *g* Substanz lieferten 0·3829 *g* CO_2 und 0·0814 *g* H_2O.
0·2102 *g* Substanz lieferten 10·7 cm^3 bei 730 *mm* und 15°.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	69·99	70·17	69·76
H	5·89	6·64	6·09
N	5·46	5·73	—

Das Monobenzoyl-Methylamidoorcin krystallisiert aus Alkohol in zugespitzten langen Nädelchen vom Schmelzpunkte 216 bis 218°, welche meist sternförmig angeordnet sind. Äther und Benzol lösen sowohl in der Kälte, wie in der Hitze eine nur mäßige Menge auf. Alkohol nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze viel auf. Ebenso verhalten sich Chloroform und Eisessig, aus welchem man es auch sehr zweckmäßig umkrystallisieren kann. In Petroläther ist es in der Kälte wie in der Wärme so gut wie unlöslich.

In Sodalösung ist das Monobenzoyl-Methylamidoorcin in der Kälte so gut wie unlöslich. Durch längeres Kochen kann man es indessen in Lösung bringen. Schwefelsäure fällt dann beim Ansäuern die Verbindung wieder aus. In Natronlauge ist das Pulver der krystallisierten Verbindung in der Kälte schwer löslich. Aus der alkalischen Lösung fällt das Monobenzoylderivat beim Ansäuern wieder aus. Die frisch gefällte Verbindung löst sich nun aber momentan in Alkali auf.

Zersetzung des Monobenzoyl-Methylamidoorcins durch Hitze.

Das Monobenzoylderivat wurde in einem Bade von Wood'scher Legierung mehrere Stunden auf 230° erhitzt. Es sublimierte etwas Benzoesäure, welche wohl von geringer Zersetzung herrührte. Die erkaltete Masse wurde gepulvert und mit Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren schieden sich prismatische Krystalle ab, welche mehrmals aus absolutem Alkohol krystallisiert wurden, nachdem sie mit Natronlauge gewaschen worden waren. Nach der vierten Krystallisation war der Schmelzpunkt constant bei 96 bis 97·5°. Analyse:

I. 0·1535 *g* Substanz lieferten 0·423 *g* CO_2 und 0·074 *g* H_2O.
II. 0·179 *g* Substanz lieferten 0·492 *g* CO_2 und 0·087 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$	Gefunden I	Gefunden II
C	75·26	75·16	74·96
H	5·49	5·40	5·46

Methoxylbestimmung:

0·1655 *g* Substanz lieferten 0·1595 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	12·97	12·74

Nach der Analyse ist somit der neue Körper aus dem Monobenzoyl-Methylamidoorcin durch Abspaltung von 1 Molecül Wasser entstanden, was sich am besten dadurch interpretieren

lässt, dass die Benzoylamidogruppe mit der Hydroxylgruppe Wasser abspaltet:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix} \Big> C_6H_2 \Big< \begin{matrix} N|H|.C|O|C_6H_5 \\ O|H \end{matrix} =$$

$$H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix} \Big> C_6H_2 \Big< \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \Big> C.C_6H_5.$$

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode bestätigte diese Ansicht.

Lösungsmittel: Eisessig. $k = 39$; angewendete Menge $23 \cdot 2\ g$.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	*m* Gefunden	*m* Berechnet	Concentration
0·321 *g*	0·22°	245	239	1·4%
0·7155	0·48	250	—	3·1

Das Methoxy-μ-Phenyltoluoxazol ist in Alkohol und Ligroin in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich. Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig nehmen es schon in der Kälte sehr leicht auf.

In wässriger Natronlauge ist es absolut unlöslich und schmilzt damit beim Erwärmen zu Tröpfchen zusammen. Die Lösung in absolutem Alkohol und in concentrierter Schwefelsäure zeigt schwache Fluorescenz.

Eine Verbindung von durchaus gleichen Eigenschaften wie die vorhergehende wurde durch Behandlung von Oxy-μ-Phenyltoluoxazol mit Jodmethyl und Natriumalkoholat erhalten, wodurch die oben angenommene Constitution sichergestellt ist. 2 *g* Oxy-μ-Phenyltoluoxazol wurden in 10 cm^3 Alkohol gelöst; dazu kamen 0·23 *g* Natrium in 5 cm^3 Alkohol gelöst und 2 *g* Jodmethyl. Nachdem bis zur Neutralität gekocht war, wurde der Alkohol zum Theil abdestilliert, das Product mit Wasser abgeschieden und Natronlauge zugesetzt. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden die charakteristischen, radial angeordneten

Krystalle erhalten, welche auch bei dem Umkrystallisieren des Productes, der Erhitzung des Monobenzoylmethylamidoorcins beobachtet worden waren. Nach viermaligem Umkrystallisieren lag auch hier der Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern bei 96 bis 97·5°.

Analyse:

0·1795 *g* Substanz lieferten 9·8 *cm*³ N bei 730 *mm* und 17°.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	5·87	6·09

Methoxylbestimmung:

0·2575 *g* Substanz lieferten 0·2425 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	12·97	12·45

Nitrosomonoäthylorcin.

Da sich Nitrosoorcin mit Methylalkohol und Salzsäure so esterificieren ließ, dass eine Hydroxylgruppe am Benzolkerne in die Methoxylgruppe verwandelt wird, so war eine analoge Reaction bei der Behandlung mit Äthylalkohol und Salzsäure zu erwarten. In der That entstand hier ein Äthoxytoluchinonoxim, bei welchem die Äthylgruppe nicht ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff ersetzte. Dieselbe Verbindung entstand auch aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure.

1. Esterificierung des Nitrosoorcins mit Äthylalkohol und Salzsäure.

5 *g* Mononitrosoorcin wurden mit 20 *cm*³ absolutem Alkohol übergossen, welcher 1·5 *cm*³ concentrierte Salzsäure enthielt, und eine Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Stehen hatten sich dicke, derbe Prismen abgeschieden, welche abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Beim Zerreiben gehen sie in ein rostrothes Pulver über.

Analyse:

0·1947 *g* Substanz lieferten 0·426 *g* CO_2 und 0·1137 *g* H_2O.
0·1965 *g* Substanz lieferten 13·6 *cm*³ N bei 737 *mm* und 17° C.
0·2975 *g* Substanz lieferten 0·3775 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$	Gefunden
C	59·62	59·67
H	6·13	6·55
N	7·57	7·79
OC_2H_5	24·87	24·35

Das Äthoxy-Toluchinonoxim

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O \end{matrix} \Big\rangle C_6H_2 \begin{matrix} :NOH \\ :O \end{matrix}$$

krystallisiert aus absolutem Alkohol in großen, braunrothen Prismen, welche bei 110° ziemlich stark zu sintern beginnen und nach dreimaligem Umkrystallisieren constant bei 113 bis 114° schmelzen. Benzol, Eisessig und Chloroform lösen schon in der Kälte sehr leicht auf. Auch Äther und Essigäther nehmen die Verbindung in der Wärme sehr leicht, in der Kälte etwas weniger leicht auf. Schwer löslich ist die Verbindung in kaltem Petroläther, während heißer eine mäßige Menge aufzulösen vermag. Sodalösung nimmt die Verbindung schon in der Kälte langsam, aber deutlich auf.

2. Nitrosierung des Monoäthyläthers des Orcins.

a) Darstellung des Orcinmonoäthyläthers. 62 *g* getrocknetes Orcin (1 Molecül) wurden in 62 *cm*³ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 12 *g* Natrium (1 Atom) in 150 *cm*³ absoluten Alkohol gegeben und darauf mit 100 *g* Jodäthyl versetzt. Die anfangs dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit hellt sich beim längeren Kochen auf, und nunmehr reagiert auch die Flüssigkeit neutral. Der Alkohol wird größtentheils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird darauf mit zehnprocentiger Natronlauge geschüttelt, wodurch alles Orcin und Monomethylorcin

in Lösung geht. Durch Zusatz einer unzureichenden Menge von Säure wird zunächst vorzugsweise Monomethylorcin abgeschieden und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde die Hauptmenge des Monoäthylorcins in der zwischen 265 bis 270° siedenden Fraction vorgefunden.

b) Nitrosierung der Fraction vom Siedepunkt 265 bis 270°. 7 *g* der Fraction (entsprechend 1 Molecül) wurden in 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, 10 cm^3 Eisessig zugegeben und in einer Kältemischung auf circa —15° abgekühlt. Dazu floss tropfenweise eine Lösung von 4 *g* Natriumnitrit in 10 *g* Wasser, wobei Sorge dafür getragen wurde, dass die Temperatur nicht über —5° stieg. Kurze Zeit nachdem alles eingetragen war, begann eine Ausscheidung. Nach einer halben Stunde wurde dieselbe abgesaugt. Sie betrug 2·5 *g* und heiße *A*. Nach 5 Stunden wurde die zweite Abscheidung *B* abgesaugt, welche 1·1 *g* betrug. Die zwei getrockneten Krystallisationen *A* und *B* wurden mit Benzol ausgekocht. Das was in Lösung gieng, schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in langen röthlichen Krystallen ab, welche nach Schmelzpunkt, Aussehen und allen anderen Eigenschaften identisch waren mit dem durch Esterificierung des Nitrosoorcins mit Äthylalkohol und Salzsäure erhaltenen Producte. Auch die Analyse stimmte:

0·218 *g* Substanz lieferten 0·4793 *g* CO_2 und 0·1285 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	59·62	59·96
H	6·13	6·61

Eine Moleculargewichtsbestimmung in ätherischer Lösung nach der Siedemethode ergab 152 statt 181.

Das was sich bei der Extraction in Benzol nicht löste, war vermuthlich Dinitrosoorcin und wurde nicht weiter untersucht.

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

von

J. Herzig und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1901.

Die Rolle des Phloroglucins in verschiedenen Naturproducten hat es als wichtig erscheinen lassen, condensationsfähige Derivate dieses Körpers herzustellen. In erster Linie kamen dabei der Aldehyd und die Carbonsäure, respective deren Derivate in Betracht. Der Aldehyd des Phloroglucins ist nun in letzter Zeit von Gattermann[1] mittels seiner schönen Aldehydsynthese dargestellt worden. Die Ester der Phloroglucincarbonsäure betreffend, haben wir in einer vorläufigen Mittheilung[2] bereits bemerkt, dass bei der Behandlung des phloroglucincarbonsauren Silbers mit Jodmethyl ohne jedes Verdünnungsmittel der Ester der Phloroglucincarbonsäure entsteht. Für die weitere Verwendung dieses Körpers zum Zwecke der Condensation war der Weg von den Alkylestern zu den Alkyläthersäuren und deren Estern von selbst gegeben, und wir haben dementsprechend Versuche in dieser Richtung bereits in Aussicht gestellt.

Bei der Darstellung des Phloroglucincarbonsäuremethylesters im Großen, welche von Herrn P. Altmann studiert wurde und über die nunmehr berichtet werden soll, haben wir leider die Erfahrung machen müssen, dass, obwohl unsere Angaben in Bezug auf die Bildung des Esters ganz zutreffend sind, doch die Ausbeute sich insofern schlecht gestaltet, als

[1] Berl. Ber., XXXII, 280.

[2] Berl. Ber., XXXII, 3541.

dieser Ester nicht das einzige bei dieser Reaction entstehende Product darstellt.

Es findet nämlich eine sehr interessante secundäre Reaction statt, deren Resultat in dem Entstehen von Dimethylphloroglucincarbonsäureester und freier Phloroglucincarbonsäure besteht. Dabei muss bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des Silbersalzes durch Analyse sicher nachgewiesen ist, so dass für dasselbe nur die Formel $C_6H_2(OH)_3COOAg$ in Betracht kommen kann.

Für die Erklärung dieser merkwürdigen Beobachtung bleibt also nur die Annahme, dass das Jodmethyl direct kernsubstituierend entweder auf das Silbersalz oder auf den gebildeten Ester einwirke unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure. Diese entstehende Jodwasserstoffsäure (2 Molecüle auf 1 Molecül Silbersalz oder Ester) könnte dann aus dem Salze die Carbonsäure frei machen. In der That war bei allen Darstellungen das relative Verhältnis der freien Carbonsäure zum Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure wie 2 : 1.

Directe Versuche haben das Resultat ergeben, dass Jodmethyl auf den gebildeten Ester der Phloroglucincarbonsäure nicht einwirkt, und es ist daher, wenn auch nicht als sicher, so doch als wahrscheinlich anzunehmen, dass die oberwähnte secundäre Reaction zwischen Silbersalz und Jodmethyl statthat.

Mit Rücksicht auf die theoretisch interessante Thatsache der directen Kernsubstitution[1] gedenken wir die Silbersalze anderer, hiezu geeigneter Säuren, wie z. B. die der Malonsäure, Glutaconsäure und der Resorcylsäuren in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Die Ausbeute an reinem Phloroglucincarbonsäureester ließ auf diesem Wege sehr viel zu wünschen übrig, und so erwies sich denn vorläufig die Darstellung der Alkyläthersäuren aus dem so gewonnenen Körper als unpraktisch und nicht gut durchführbar.

Mit Rücksicht darauf haben wir die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Kaliumsalze der echten Äther des Phloroglucins versucht. Die Versuche haben vorläufig nur

[1] Ann. Chem. u. Pharm., 218, 169.

im Falle des Monomethyläthers ein positives Resultat ergeben, und konnte der eine von uns, wie weiterhin berichtet werden wird, auf diesem Wege den Monomethyläther der Phloroglucincarbonsäure darstellen. Letztere erwies sich viel beständiger als die Phloroglucincarbonsäure, aber trotzdem konnte durch die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf diese Substanz der Ester der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure nicht erhalten werden.

In der letzten Zeit haben wir nun aber durch Behandeln der Phloroglucincarbonsäure mit Diazomethan[1] eine glatte Methode kennen gelernt, den Ester in sehr guter Ausbeute darzustellen. Die Reaction bleibt aber bei der Bildung dieses Körpers nicht stehen, so dass es möglich wird, auch die Ester der Äthersäuren zu erhalten. Die Einwirkung geht stufenweise vor sich, und man kann daher dieselbe derart regulieren, dass sämmtliche Zwischenglieder beobachtet und studiert werden können. Mit dem Studium dieser Verbindungen und ihrer Condensationsproducte sind die Herren Tölk und Graetz beschäftigt und soll darüber seinerzeit ausführlich berichtet werden.

Für die Darstellung der Trialkyläthersäure und deren Ester ist aber trotzdem der Weg ein ziemlich complicierter und mit Rücksicht auf das Diazomethan auch ein etwas kostspieliger. Wir gedenken daher, von den Trialkyläthern des Phloroglucins ausgehend, noch einige Versuche (z. B. Einwirkung von Chlorkohlensäure bei Gegenwart von Condensationsmitteln u. s. w.) zur leichteren Darstellung der letztgenannten Substanz zu unternehmen.

I. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure, von P. Altmann.

Bei der Behandlung des Silbersalzes mit einem Überschusse von Jodmethyl am Wasserbade erhielt ich immer beim weiteren Aufarbeiten nach Herzig und Wenzel ein Product, welches den Schmelzpunkt bei ungefähr 100° besaß und aus

[1] Auch auf den Phloroglucinaldehyd wirkt das Diazomethan unter Bildung des Diäthers ein.

dem ich nur unter großen Verlusten den Ester rein darstellen konnte.

Bisweilen waren die Nebenproducte in so bedeutender Menge vorhanden, dass die Gewinnung des reinen Esters absolut misslang. Mit Rücksicht auf diesen Umstand und namentlich weil Herzig und Wenzel die Ausbeute als eine nahezu quantitative[1] bezeichnen, musste der Verdacht entstehen, dass eventuell das Silbersalz nicht immer von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Demzufolge wurde zur Aufklärung der Reaction das Silbersalz verschiedener Darstellungen analysiert und dadurch constatiert, dass beim Fällen des gereinigten, nach Skraup dargestellten Kalisalzes der Phloroglucincarbonsäure mit Silbernitrat das Salz immer in gleicher Qualität und von constanter Zusammensetzung entsteht. Beweis dessen die beiden folgenden Silberbestimmungen, welche auf die Zusammensetzung des normalen Silbersalzes $C_7H_5O_5Ag$ vollkommen stimmen:

I. 0·2673 *g* Substanz ergaben 0·1030 *g* Silber.
II. 0·3960 *g* Substanz ergaben 0·1533 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_3COOAg$
Ag	38·53	38·71	38·96

Der verschiedene Verlauf der Reaction konnte daher nicht auf Rechnung des verschieden zusammengesetzten Silbersalzes gesetzt werden, und ich gieng daher daran, die Versuchsbedingungen genau zu ermitteln, unter denen der Ester in guter Ausbeute entsteht. Das Resultat der einschlägigen Versuche war die Thatsache, dass mit der Länge der Einwirkungszeit die Menge der syrupösen Nebenproducte größer und dementsprechend die Ausbeute an isolierbarem reinen Ester

[1] Diese Angabe in Bezug auf Ausbeute in der vorläufigen Mittheilung erklärt sich einfach daraus, dass nur das Rohproduct gewogen wurde, aus welchem in der That der analysenreine Ester gewonnen werden konnte. Es sind also bei diesem vorläufigen Versuche die Nebenproducte als Carbonsäureester des Phloroglucins gewogen worden.

kleiner wurde. Bevor ich aber zur Schilderung derjenigen Operationsweise übergehe, welche die relativ beste Ausbeute an Ester liefert, möchte ich nur bemerken, dass, allgemein genommen, die weiter zu beschreibenden Nebenproducte bei jeder Art der Operation entstehen, und dass die Reindarstellung des Esters in größerer Menge in jedem Falle derartige Schwierigkeiten bereitet, dass sich diese Reaction für eine Darstellung des Esters im großen nach meinen Erfahrungen vorläufig nicht eignet.

Die Methode, welche sich als die verhältnismäßig beste erwies, bestand darin, dass das fein verriebene Silbersalz in der Kälte mit Jodmethyl überschüttet und dann das Jodmethyl sofort abdestilliert wurde. Dabei konnte ich immer in der Reactionsmasse nach dem Extrahieren mit Äther im wesentlichen drei wohlcharakterisierte Verbindungen nachweisen neben einer syrupartigen Substanz, die ich nicht weiter untersucht habe. Die bereits erwähnten Producte der Reaction sind:

I. Der von Herzig und Wenzel beschriebene, bei 168 bis 171° schmelzende Carbonsäureester,

II. ein constant bei 138° schmelzendes Nebenproduct, welches sich als der Methylester der Dimethylphloroglucincarbonsäure, erwies und

III. freie Phloroglucincarbonsäure.

Die Trennung dieser Körper konnte folgendermaßen bewerkstelligt werden: Durch Extrahieren mit Chloroform wurden Körper I, II und der Syrup in Lösung gebracht, während freie Carbonsäure unlöslich zurückblieb. Das Chloroform wurde abdestilliert und die weitere Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Während Körper I fast unlöslich war, giengen II und die syrupartige Verbindung in Lösung. Die Substanz I wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 168 bis 171°. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde theilweise abdestilliert. Beim Erkalten schied sich ein Körper aus, der in Methylalkohol aufgenommen wurde. Durch Wasserzusatz zu dieser Lösung fällt Körper II als dicker weißer Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 138 bis 140° liegt.

Was vorerst den Ester der Phloroglucincarbonsäure betrifft, so habe ich den vorhandenen Angaben nur noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt sich durch weiteres Reinigen etwas erhöht, indem ich ihn bei 170 bis 172° erhielt, während er nach den Angaben von Herzig und Wenzel bei 166 bis 168° liegen soll. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen neuerdings constatiert:

I. 0·2798 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5372 *g* Kohlensäure und 0·1085 *g* Wasser.

II. 0·1734 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2175 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$
	I	II	
C	52·36	—	52·18
H	4·31	—	4·35
OCH_3	—	16·55	16·84

Der Körper II krystallisiert aus methylalkoholischer Lösung in schönen weißen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 138 bis 140° besitzen.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung auch in feinen Nadeln, welche aber 1 Molecül Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Analysen dieses lufttrockenen Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2009 *g* Substanz ergaben 0·3857 *g* Kohlensäure und 0·1050 *g* Wasser.

II. 0·2039 *g* Substanz ergaben 0·3921 *g* Kohlensäure und 0·1150 *g* Wasser.

III. 0·1621 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·1697 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3+H_2O$
	I	II	III	
C	52·36	52·49	—	52·17
H	5·75	6·26	—	6·09
OCH_3	—	—	13·82	13·48

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2100 *g* lufttrockene Substanz ergaben bei 100° eine Abnahme von 0·0165 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3+H_2O$
H_2O......	7·85	7·82

Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung dieser Substanz wurde zunächst ein Verseifungsversuch unternommen: 1 *g* Substanz wurde mit 0·8 *g* Kali in circa 30 *cm*³ Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann in der Kälte mit Salzsäure angesäuert, wobei keine Ausscheidung einer schwer löslichen Verbindung beobachtet wurde. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, und beim Abdunsten desselben erhielt ich Krystalle, die die Eigenschaften des Dimethylphloroglucins zeigten. Der Schmelzpunkt der aus Xylol umkrystallisierten Substanz stimmte ziemlich gut, ferner bildeten die Krystalle, wie für das Dimethylphloroglucin angegeben ist, eine Ätherverbindung, die bei Wasserbadtemperatur Äther abgibt und dann wieder erstarrt.

Zur weiteren Identificierung wurde das Acetylproduct dargestellt, welches den Schmelzpunkt 123° des bekannten Triacetyldimethylphloroglucins besaß. Die mit dieser Substanz vorgenommene Methoxylbestimmung ergab ein rein negatives Resultat, während bei der Acetylbestimmung folgende Werte erhalten werden konnten:

0·2243 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 23·7 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O ...	45·44	46·07

Das Resultat des eben beschriebenen Versuches ist also, dass in der That ein methoxylfreier Körper sich ergibt, also Verseifung stattgefunden hat. Auffallend war dabei nur die Abspaltung der Carboxylgruppe in alkalischer Lösung, und mit Rücksicht auf diese bemerkenswerte Thatsache wurde die Verseifung wiederholt in Verbindung mit einer quantitativen

Kohlensäurebestimmung. Die Operation wurde in einem für die übliche directe Kohlensäurebestimmung verwendeten Apparate vorgenommen, indem die in der Lauge vor und nach der Verseifung vorhandene Kohlensäure bestimmt wurde. Die Differenz ergab eine Menge Kohlensäure, welche mit der von der Gleichung $C_{10}H_{12}O_5 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + CO_2 + CH_3OH$ geforderten vollkommen übereinstimmt.

0·7475 *g* Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen (0·0141 *g*) 0·1553 *g* Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$ 0·1551 *g*.

Durch diese Versuche war also dieses Nebenproduct einwandfrei als Carbonsäureester des Dimethylphloroglucins charakterisiert worden. In der That ist die Substanz auch identisch mit dem Körper, den Herr Graetz aus dem Silbersalze der Dimethylphloroglucincarbonsäure nach dem von Herzig und Wenzel eingeschlagenen Verfahren erhalten hat und über den er auch seinerzeit in einer größeren Abhandlung berichten wird. Die bereits erwähnte auffallende Thatsache, dass bei der Verseifung dieses Esters direct Dimethylphloroglucin entstand und nicht Dimethylphloroglucincarbonsäure, konnte Herr Graetz aufklären, indem er nachwies, dass das dimethylphloroglucincarbonsaure Kalium sich mit überschüssigem Alkali unter Abspaltung von Kohlensäure in Dimethylphloroglucin zersetzen lässt.

Die Verbindung III wurde durch die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Productes als freie Phloroglucincarbonsäure erkannt.

0·2013 *g* lufttrockene Substanz ergaben 0·3309 *g* Kohlensäure und 0·0763 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$
C	44·83	44·68
H	4·22	4·26

Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die Verbindung beim Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von

Kohlensäure sich in Phloroglucin umwandeln lässt. Die Krystallwasserbestimmung des auf diese Weise erhaltenen Phloroglucins soll beigefügt werden:

0·4252 *g* lufttrockene Substanz ergaben, bei 100° getrocknet, eine Gewichtsabnahme von 0·0944 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3+2H_2O$
H_2O	22·20	22·22

Was das relative Verhältnis der drei aus dem Reactionsgemische erhaltenen Verbindungen betrifft, so war die Ausbeute an Phloroglucincarbonsäureester in keinem Falle sehr gut. Die Menge der freien Phloroglucincarbonsäure stand bei allen Darstellungen zur Menge des constatierten Dimethylphloroglucincarbonsäureesters im Verhältnisse von 2:1.

Zur Entscheidung der Frage, ob die directe Substitution der Methylgruppe im Silbersalze oder im gebildeten Ester vor sich geht, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf Phloroglucincarbonsäureester versucht, wobei derselbe vollkommen unverändert blieb. Da die Verhältnisse bei diesem Versuche und bei der gewöhnlichen von mir befolgten Operationsweise doch zum Theil verschieden waren, so ist damit noch immer kein stringenter Beweis für die eine oder andere Art der Reaction erbracht, aber es ist immerhin wahrscheinlich gemacht, dass die Substitution der Methylgruppen in der That beim Silbersalz vor sich geht.

Das mir gesteckte Ziel, die Darstellung der Alkyläthersäuren, konnte ich leider bis jetzt nicht erreichen. Bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure verhielt sich der Ester vollkommen resistent und konnte gar keine Einwirkung nachgewiesen werden.

2 *g* Carbonsäureester wurden in 25 cm^3 Methylalkohol gelöst und die Lösung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Dann wurde unter constantem Säurestrom eine Stunde lang aufgekocht und wieder gesättigt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als unveränderter Ester vom Schmelzpunkte 168 bis 171° erwiesen.

Ein zweiter negativer Versuch[1] wurde mit Natrium und Jodmethyl gemacht. Ich kochte 2 *g* Ester mit der gerechneten Menge Natrium und einem Überschusse an Jodmethyl zwei Tage lang am Rückflusse. Es ergab sich ein in Kali unlösliches, dickflüssiges Product, welches nach einigen Tagen Krystalle ausschied, die den Schmelzpunkt 50 bis 56° zeigten. Eine Methoxylbestimmung ergab das Resultat: 17·1% OCH_3, ein Wert, der zwar zur Aufklärung der Substanz nicht genügte, wohl aber in einer Beziehung vollkommenen Aufschluss gibt, indem unmöglich ein Ester einer Alkyläthersäure vorliegen konnte. Auch war die Ausbeute des erhaltenen Productes so minimal, dass ein weiteres Arbeiten in dieser Richtung als fruchtlos aufgegeben werden musste.

Aus dem Versuche mit Salzsäure und Alkohol war zu ersehen, dass durch die Ätherificierung die Acidität der freien Hydroxylgruppen in Relation zu den Hydroxylgruppen des Phloroglucins bedeutend abgenommen hat. Es war daher nicht uninteressant, zu untersuchen, wie sich der Ester in Bezug auf Acetylierung verhalten würde. In der That zeigte sich, dass ohne Anwendung von Natriumacetat auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur ein Diacetylderivat entsteht, während die vollkommene Acetylierung erst bei Zusatz von Natriumacetat vor sich geht.

$^1/_2$ *g* Ester wurde eine halbe Stunde lang mit 10 *g* Essigsäureanhydrid gekocht und dann das Ganze in kaltes Wasser gegossen. Das erhaltene Rohproduct zeigte den Schmelzpunkt 79 bis 81°, der beim mehrfachen Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf 83 bis 86° stieg. Die Analysen dieses Körpers stimmten gut auf ein zweifach acetyliertes Product.

I. 0·1048 *g* im Vacuum getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·0934 *g* AgJ.

II. 0·2176 *g* im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 16·1 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

[1] Mit Rücksicht auf das Verhalten der symmetrischen Dioxybenzoesäure (Monatshefte, 10, 151) war es a priori nicht unmöglich, dass hier die Bildung von Pseudoäthern nur in ganz untergeordnetem Maße stattfinden würde.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_2(OH)(OC_2H_3O)_2COOCH_3$
OCH_3	11·76	—	11·57
C_2H_3O	—	31·81	32·09

Darauf wurde der Ester drei Stunden lang mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und mit der zehnfachen Anhydrid behandelt und ergab das Triacetylproduct, das aus Methylalkohol in prachtvollen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 77 bis 79° krystallisierte.

Die Acetylbestimmung stimmte, wenn auch nicht exact, so doch genügend, da durch die Behandlung mit Natriumacetat der Acetylgehalt um 7 % gegen das Diacetylproduct in die Höhe gegangen war.

0·1650 *g* im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 15·2 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(O.C_2H_3O)_3COOCH_3$
C_2H_3O	39·61	41·75

Durch die Arbeiten von Weidel und Wenzel, Herzig und Theuer, Herzig und Hauser ist die Thatsache festgestellt, dass bei den Phloroglucinhomologen mit Eintritt der Methoxylgruppen eine deutliche Abschwächung der Alkylierungsfähigkeit der Hydroxylgruppen nachweisbar ist. Es ist nun interessant, dass bei den Carbonsäureestern ein derartiger Unterschied schon bei der Acetylierung nachgewiesen werden konnte, insofern der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ohne Natriumacetat nur ein Monoacetylderivat liefert, während, wie oben schon erwähnt, der Ester der Phloroglucincarbonsäure unter gleichen Umständen das Diacetylproduct darstellen lässt. Bei

längerem Kochen mit Natriumacetat konnte auch von diesem Ester das Triacetylproduct erhalten werden.

$^1/_2\,g$ Substanz wurde mit $10\,g$ Anhydrid eine halbe Stunde gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Das ausfallende Öl erstarrte und gab getrocknet den Schmelzpunkt 80 bis 95°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 98 bis 101° constant blieb. Die Analyse ergab Werte, die auf die Zahlen für ein Monoacetylproduct stimmten.

I. 0·1520 *g* im Vacuum getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·1418 *g* Jodsilber.

II. 0·2151 *g* im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 8·15 cm^3 $^1/_{10}$ normal Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2(OH)_2(O.C_2H_3O)COOCH_3$
OCH_3	12·36	—	12·20
C_2H_3O	—	16·29	16·93

Ein zweiter Versuch wurde mit Anwendung von Natriumacetat ausgeführt. $^1/_2\,g$ Substanz wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der zehnfachen Essigsäureanhydrid drei Stunden lang behandelt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte das Product den Schmelzpunkt 124 bis 126° und ergab bei der Analyse eine auf ein Triacetylproduct stimmende Acetylzahl:

0·2169 *g* im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 19·1 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(O.C_2H_3O)_3COOCH_3$
C_2H_3O....	37·87	38·16

II. Über die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, von F. Wenzel.

Da durch den Eintritt einer alkylierten Carboxylgruppe die Acidität der Hydroxylgruppen des Phloroglucins, wie aus der vorstehenden Abhandlung hervorgeht, so sehr abgenommen

hatte, dass bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure eine Ätherisierung derselben nicht mehr eintrat, war es naheliegend, zum Zwecke der Gewinnung der Ätherester der Phloroglucincarbonsäure von den Äthern des Phloroglucins auszugehen, um über die Carbonsäuren derselben, welche zudem aller Voraussicht nach beständiger sein mussten, als die Phloroglucincarbonsäure selbst, zu den Estern zu gelangen.

Um aus den Phloroglucinäthern die Carbonsäure derselben darzustellen, wurde zuerst die Behandlung mit Kaliumhydrocarbonat nach Senhofer und Brunner unter den verschiedensten Bedingungen sowohl beim Mono- wie auch beim Dimethyläther des Phloroglucins versucht, doch konnte in keinem Falle der Eintritt einer Carboxylgruppe constatiert werden, indem stets nur der unveränderte Äther zurückgewonnen wurde.

Ein besseres Resultat ergab die Synthese von Kolbe-Schmidt, da beim Erhitzen der Natrium-, respective Kaliumverbindung der genannten Äther mit Kohlensäure unter Druck in beiden Fällen Kohlensäure angelagert wurde. Dabei führte der Phloroglucinmonomethyläther zur Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure. Der Dimethyläther des Phloroglucins lieferte einen Körper, welcher die für die Dimethyläthercarbonsäure geforderten Analysenzahlen gab und über dessen Verhalten nächstens berichtet werden soll.

Darstellung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

In einem kurzhalsigen Rundkolben von circa 300 cm^3 Inhalt wurden 1·64 *g* Natrium in absolutem Methylalkohol gelöst, 10 *g* Phloroglucinmonomethyläther zugegeben, und dann wurde nach erfolgter Lösung aus dem Wasserbade der Methylalkohol im Vacuum abdestilliert. Die hinterbleibende, schaumige Masse wurde dann weiter im Ölbade bei 160 bis 180° durch 2 Stunden im Vacuum getrocknet. Der Kolben wurde nun erkalten gelassen, rasch in den Autoclaven gebracht, dieser evacuiert, dann mit Kohlensäure aus einer Stahlflasche bis zu einem Drucke von 5 Atmosphären gefüllt und 6 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Der Kolbeninhalt war dunkelroth geworden und löste sich in Wasser vollständig und leicht. Die wässerige Lösung enthielt neben dem Natriumsalze der Phloro-

glucinmonomethyläthercarbonsäure wenig kohlensaures Natron und unveränderten Phloroglucinmonomethyläther, welch letzterer durch Schütteln mit Äther entfernt wurde. Die Carbonsäure wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und schied sich fast vollständig in fester Form ab. Sie wurde durch Äther von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Sodann wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, der Rest in eine Schale gegossen und mit Benzol versetzt. Bald schied sich die Carbonsäure in Form grauer derber Nadeln ab, welche in Äther und Alkohol leicht, in Wasser und Benzol aber wenig löslich sind und in reinem Zustande den scharfen Zersetzungspunkt 141° zeigen, bei welcher Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure Verflüssigung eintritt. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz, welche sich übrigens sehr schwer reinigen lässt und selbst nach oftmaligem Umkrystallisieren immer noch einen grauen Stich zeigt, ergab folgende mit den theoretischen gut übereinstimmenden Werte:

I. 0·1986 *g* Substanz gaben 0·3780 *g* Kohlensäure und 0·0801 *g* Wasser.
II. 0·2135 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2710 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2OCH_3.COOH$
C	51·91	—	52·17
H	4·48	—	4·35
OCH_3	—	16·76	16·85

Die Verwendung der Kaliumverbindung des Phloroglucinmonomethyläthers für die Darstellung der Carbonsäure erwies sich als weniger zweckmäßig, da dieselbe äußerst hygroskopisch ist und bei 180° schmilzt, durch welche Umstände sich die Ausbeute wesentlich verschlechtert.

Esterificierung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

Um den Methylester der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure zu gewinnen, wurden 2 *g* derselben, in 20 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt,

über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde durch Abdestillieren der Alkohol und die Hauptmenge der Salzsäure entfernt, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Wasser und Soda gewaschen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren einen gelben Syrup, der nach dem Trocknen im Vacuum einen Methoxylgehalt von 37·43% zeigte. Nach abermaliger Behandlung mit Alkohol und Salzsäure und gleicher Aufarbeitung konnte der hinterbleibende hellgelbe Syrup durch Einimpfen eines Kryställchens von Phloroglucindimethyläther zum Erstarren gebracht werden und lieferte bei der Methoxylbestimmung folgenden, mit dem für Phloroglucindimethyläther berechneten, genügend übereinstimmenden Wert.

0·1894 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5683 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3........	39·60	40·26

Es wurde also bei der Behandlung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure die Carboxylgruppe abgespalten und der Phloroglucindimethyläther gebildet.

Auch durch Erhitzen der Säure mit Natriummethylat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung konnte der Ester nicht erhalten werden. Es entstehen vielmehr bei dieser Reaction mehrere interessante Körper nebeneinander, welche Methyl am Kohlenstoff enthalten und über die später berichtet werden soll.

Rasch, in quantitativer Ausbeute und von völliger Reinheit konnte jedoch derÄtherester durch Einwirkung von Diazomethan auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure erhalten werden, und zwar in folgender Weise:

5 *g* Carbonsäure wurden fein zerrieben und getrocknet in 100 cm^3 trockenem Äther vertheilt und dann eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 *g* in 100 cm^3) allmählich zugefügt, solange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schließlich ein etwaiger kleiner Überschuss von Diazomethan durch Zugabe von etwas Carbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung wurden dann

kleine Quantitäten von Carbonsäure durch Ausschütteln mit Soda entfernt, so dass beim Abdestillieren des Äthers der Ester in farblosen Nadeln rein zurückblieb, welche in Äther und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den constanten Schmelzpunkt 114 bis 116° besitzen. Die Reinheit der Substanz ergibt sich aus der Analyse:

I. 0·2016 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4007 *g* Kohlensäure und 0·1149 *g* Wasser.

II. 0·1854 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4413 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OH)_2OCH_3.COOCH_3$
	I	II	
C	54·21	—	54·54
H	5·13	—	5·05
OCH_3	—	31·42	31·31

Um jeden Zweifel über die Constitution dieser Verbindung auszuschließen, habe ich versucht, von derselben wieder zur Carbonsäure zurück zu gelangen. Beim Verseifen mit überschüssigem alkoholischem Kali wurde aber die Carboxylgruppe vollständig abgespalten und Phloroglucinmonomethyläther gebildet, der nach dem Ansäuern in quantitativer Menge durch Äther extrahiert wurde. Die Carbonsäure selbst konnte jedoch aus dem Ester durch Verseifen mit concentrierter Schwefelsäure in sehr reinem Zustande erhalten werden. Der Ester löst sich nämlich in concentrierter Schwefelsäure unverändert auf und wird selbst beim Erwärmen auf 80 bis 85° weder in nennenswerter Menge verseift, noch auch sonst irgendwie verändert. Beim Eingießen in Wasser scheidet er sich sofort in sehr feinen, weißen Krystallnädelchen wieder aus. Erwärmt man aber die schwefelsaure Lösung des Esters auf 90 bis 95°, so ist nach 10 Minuten der Ester ganz verseift, und beim Eingießen in Wasser fällt nun die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure als Haufwerk feiner Nädelchen aus, welche länger und dicker sind als die des Esters. Die so gewonnene Carbonsäure zeigte nach dem Ausschütteln mit Äther und Um-

krystallisieren aus Äther-Benzolgemisch den richtigen Schmelzpunkt 141°. Wird jedoch bei der Verseifung die Temperatur bis auf 100° gesteigert, so tritt bereits theilweise Abspaltung von Kohlensäure ein, und man erhält dann neben der Carbonsäure auch Phloroglucinmonomethyläther.

Den soeben beschriebenen Phoroglucinmonomethylätherearbonsäuremethylester hat in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium Herr Tölk auch durch Einwirkung von Diazomethan auf den Phoroglucincarbonsäuremethylester erhalten und durch Darstellung des Acetylproductes genauer charakterisiert. Zur Identificierung der beidenÄtherester, welche den gleichen Schmelzpunkt hatten, habe ich daher auch aus der von mir dargestellten Verbindung ein Acetylproduct durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hergestellt. Dasselbe schied sich beim Eingießen in Wasser in fester Form ab und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 92 bis 94°, wie auch Herr Tölk ihn gefunden, der in einer weiteren Abhandlung über diesen Körper genauer berichten wird.

Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen

(ein Beitrag zur Kenntnis katalytischer Processe)

von

Zd. H. Skraup,
w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Das Studium der additionellen Vereinigung von Cinchonin mit Halogenwasserstoffsäuren hat, wie ich vor etwas mehr als Jahresfrist mitgetheilt habe,[1] bemerkenswerte Beziehungen zwischen der Natur der Halogenwasserstoffsäuren und den quantitativen Reactionsverhältnissen ergeben, auf welche hier noch zurückgegriffen werden soll.

Es schien wichtig, festzustellen, ob ähnliche quantitative Regelmäßigkeiten auch zu erkennen sind, wenn den Halogenwasserstoffverbindungen wieder Halogenwasserstoff entzogen wird. Selbstverständlich ist hiebei Voraussetzung, dass die Processe qualitativ vergleichbar sind.

Vorarbeiten liegen hiefür in beträchtlicher Anzahl schon vor. Verschiedene Chemiker haben dieses Capitel bearbeitet, und im hiesigen Institute ist es bereits nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ angegriffen worden, so von v. Arlt beim Hydrochlorcinchonin,[2] von v. Cordier beim Hydrobromcinchonin[3] und von G. Pum[4] beim Hydrojodcinchonin.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, 585.
[2] Ebenda, 1899, 425.
[3] Ebenda, 1896, 461.
[4] Ebenda, 1892, 676.

Bei der großen Schwierigkeit, so nahe verwandte und ähnliche Basen, wie sie bei diesen Versuchen auftreten, völlig rein zu erhalten, kann es nicht wundernehmen, dass bei den früheren Arbeiten einige Unrichtigkeiten unterlaufen sind, welche erst allmählich erkannt werden konnten. Hierüber soll an anderer Stelle ausführlicher Mittheilung erfolgen und hier sei kurz der Sachverhalt angeführt, wie er jetzt als feststehend angenommen werden darf.

Wenn aus Hydrochlor-, -Brom- oder -Jodcinchonin durch Behandlung mit starker Kalilauge oder mit Silbernitrat Halogenwasserstoff wieder abgespalten wird, so sind, wie kaum erwähnt zu werden braucht, diese Reactionen umso leichter durchzuführen, je größer das Atomgewicht des austretenden Halogens ist, und allgemein mit Silbernitrat leichter wie mit Kalilauge.

Dieser Austritt von Halogen erfolgt zum größten Theile nach dem schematischen Ausdruck

$$C_{19}H_{23}N_2O\ \text{Hal.} = \text{Hal.}\ H + C_{19}H_{22}N_2O,$$

d. h. es werden Basen von der Zusammensetzung des ursprünglichen Cinchonins rückgebildet. Zum geringeren Theile ist die Reaction aber tiefer greifend.

Wie vorläufig für Hydrobrom- und Hydrojodcinchonin festgestellt werden konnte, tritt nebenher eine der so räthselhaften »Nichinspaltung« aus Hydrojodchinin analoge Reaction ein, und so ist, wie Herr Langer noch ausführlich mittheilen wird, das von Jungfleisch und Léger, sowie von v. Cordier beschriebene δ-Cinchonin aus Hydrobromcinchonin kein Isomeres des Cinchonins, sondern um ein Kohlenstoffatom ärmer wie dieses, und dieses δ-Cinchonin entsteht untergeordnet auch aus Hydrojodcinchonin. Ob Hydrochlorcinchonin eine Base derselben Zusammensetzung liefert, ist noch zweifelhaft.

In diesen Richtungen verwandeln sich aber, wie schon erwähnt, nur wenige Procente, so dass die Bildung von dem Cinchonin isomeren Basen sicher die weit überwiegende Hauptreaction ist.

Diese ist aber doch auch ziemlich complicicrt, indem stets mehrere isomere, halogenfreie Basen nebeneinander entstehen.

Diese zerfallen in zwei Hauptgruppen; die eine ist in Äther oder in Alkohol von 50 Volumprocent praktisch fast unlöslich, die andere sehr leicht löslich, so dass mit beiden Mitteln, wie später noch erwähnt werden soll, eine leidliche quantitative Trennung möglich ist.

Die zweite Gruppe, die in Äther und in 50procentigem Alkohol leicht löslichen Basen, enthält verschiedentliche Bestandtheile, als überwiegenden α-Isocinchonin, dessen Jodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ bekanntlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist (bei Zimmertemperatur 1 : 84), so dass dessen quantitative Bestimmung unschwer ausgeführt werden kann.

Neben dem α-Isocinchonin gehen in Äther oder verdünnten Alkohol verschiedene andere Verbindungen, darunter die durch die »Nichinspaltung« entstehenden Basen mit über, die aber bei Überführung in das saure Jodhydrat und Umkrystallisieren desselben in die Mutterlaugen übergehen.

Die erste Gruppe, die in Äther oder verdünntem Alkohol schwer löslich ist, umfasst sicher wieder zweierlei Basen; die eine, die aus allen drei Halogenverbindungen überwiegend entsteht, ist das Allocinchonin. Neben diesem entstehen in Alkohol noch schwerer wie dieses lösliche Basen, deren Natur zum Theile noch nicht sicher gestellt werden konnte, die aber Ähnlichkeit mit Cinchonin haben, und die aus dem Hydrojodcinchonin gebildete ist sicher mit Cinchonin identisch. Deshalb ist die früher von mir gemachte Angabe, dass bei den in Rede stehenden Zerlegungen Cinchonin merkwürdigerweise niemals regeneriert werde, nicht richtig.

Was speciell das Tautocinchonin betrifft, welches v. Cordier bei der Zerlegung des Hydrobromcinchonins mit Ätzkali und Silbernitrat erhalten hatte, ist dieses zu streichen. Es ist nicht einheitlicher Natur und enthält sehr erhebliche Mengen von Cinchotin, welches durch Krystallisationsprocesse nicht abzuscheiden ist. Hierüber wird Herr F. Langer besonders berichten, und einiges, was damit im Zusammenhange steht, zum Schlusse des experimentellen Theiles kurz erwähnt werden.

Die Trennung des in Äther und verdünntem Weingeist unlöslichen Basengemisches lässt sich als präparativer Process allerdings mit Benützung des Umstandes vornehmen, dass nach

Neutralisierung mit Schwefelsäure vorwiegend Allocinchoninsulfat auskrystallisiert und die andere Base endlich in eine nicht krystallisierende Mutterlauge übergeht und umgekehrt als sogenanntes neutrales Chlorhydrat nur die andere Base auskrystallisiert, nicht Allocinchonin. Da aber ein Salz von den fremden Salzen stets erhebliche Mengen mitreißt, anderseits von letzteren mit in Lösung gehalten wird, sind derart höchstens Schätzungen möglich.

Aus diesem Grunde sind bei dem quantitativen Studium der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff nur zwei Bestimmungen, d. i. der in Äther oder Weingeist schwer löslichen Basen und des α-Isocinchonins durchgeführt worden und ab und zu zur Controle Bestimmungen der Gesammtmenge der entstehenden halogenfreien Basen.

Hiebei sind nun folgende bemerkenswerte Regelmäßigkeiten zutage getreten. Um diese möglichst kurz schildern zu können, sollen die in Äther und Weingeist schwerlöslichen Basen in der Folge schlechtweg als »schwerlösliche Basen« bezeichnet werden.

Die procentische Menge der schwerlöslichen Basen und des α-Isocinchonins ist bei jedem der drei Halogenwasserstoffadditionsproducte verschieden, je nachdem die Abspaltung mit Ätzkali oder mit Silbernitrat erfolgt, und zwar ist jedesmal die Menge der »schwerlöslichen Basen« im ersteren Falle kleiner wie im zweiten. Anderseits ist bei jeder Halogenverbindung die Menge von α-Isocinchonin größer, wenn mit Ätzkali und kleiner, wenn mit Silbersalz zerlegt wird.

Aber auch zwischen den drei verschiedenen Halogenverbindungen, also dem Hydrochlor-, dem Hydrobrom- und dem Hydrojodcinchonin, bestehen bei sonst gleicher Behandlung wesentliche Unterschiede.

Das Hydrochlorcinchonin liefert, sowohl mit Silbernitrat, als auch mit Kalilauge zersetzt, viel weniger der schwerlöslichen Basen, dagegen viel mehr α-Isocinchonin, als das Hydrojodcinchonin bei gleicher Behandlung, und das Hydrobromcinchonin stellt sich in seinem Verhalten zwischen die beiden anderen Halogenverbindungen ein.

In folgender Tabelle sind sowohl die Mittelwerte, als auch die Maximal- und Minimalwerte der im experimentellen Theile

näher beschriebenen Versuchsreihen zusammengestellt. Die Werte sind Procente, bezogen auf die Cinchoninmenge, welche der in Reaction getretenen Halogenverbindung äquivalent ist.

	Schwerlösliche Basen in Procenten			α-Isocinchonin in Procenten		
Hydrochlorcinchonin zerlegt mit:	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
Kalilauge	16·3	10·9	13·3	47·9	34·7	42·8
Silbernitrat	33·4	30·5	31·9	34·1	32·1	33·0
Hydrobromcinchonin zerlegt mit:						
Kalilauge	24·2	23·3	23·7	43·2	38·5	40·8
Silbernitrat	36·6	33·2	35·7	26·8	21·4	24·3
Hydrojodcinchonin zerlegt mit:						
Kalilauge	43·9	37·5	40·8	28·8	15·4	22·3
Silbernitrat	66·5	50·3	59·8	18·7	13·0	15·6

Die Messungen können infolge der mannigfachen Fehlerquellen auf besondere Genauigkeit selbstverständlich keinen Anspruch machen. Da aber nicht nur die Mittelzahlen der verschiedenen Versuchsreihen bedeutende Unterschiede aufweisen, sondern auch, mit einer einzigen Ausnahme, die Maxima der einen und Minima der andern Reihe noch immer beträchtlich auseinander liegen, so ist sicher, dass die beobachteten Differenzen thatsächlich bestehen werden.

Es zeigte sich demnach eine ähnliche Abstufung wie bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Cinchonin, trotzdem die beiden Gruppen von Reactionen grundverschieden sind. Dort entsteht aus je einem Mol. Cinchonin umso mehr α,*i*-Cinchonin, je kleiner das Atomgewicht des Halogens ist, und ganz dasselbe ist auch hier der Fall. Hier liegen die Verhältnisse aber darum complicierter, weil bei den Reactionen nicht ein und dieselbe Base wie beim Cinchonin, sondern drei verschiedene, die drei Halogenwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins eintreten.

Die erwähnten Differenzen könnten nun darauf zurückzuführen sein, dass die durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin entstehenden halogenhaltigen Basen

nicht einheitlich, sondern Gemische sind, in welchen die halogenfreien Complexe qualitativ im wesentlichen gleich, aber je nach der Art der Halogenwasserstoffsäure quantitativ verschieden wären.

Freilich müsste dann wieder eine Erklärung dafür gefunden werden, dass bei der Bildung der halogenhaltigen Basen solche Unterschiede auftreten. Davon sei aber vorläufig abgesehen.

Dass Gemische vorliegen, wird aber durch verschiedene Thatsachen ausgeschlossen. Weder durch veränderte Darstellungsverhältnisse der additionellen Verbindungen, noch durch Umkrystallisieren derselben wird in jedem einzelnen Falle an dem Procentverhältnisse von schwerlöslicher Base und α,i-Cinchonin geändert. Beim Hydrochlorcinchonin z. B. war kein Unterschied wahrzunehmen, ob es als Salz ein- oder zweimal umkrystallisiert war, beim Hydrobrom- und beim Hydrojodcinchonin blieben die Verhältnisse ganz gleich, ob die Addition des Halogenwasserstoffes in der Kälte oder in der Hitze eingetreten war. Beim Hydrochlorcinchonin war weiter kein Unterschied zu merken, ob dasselbe durch Ätzkali in kürzerer Zeit nur unvollständig zerlegt wurde oder durch längeres Kochen vollständig. Und läge ein Gemisch vor, so müsste man dann annehmen, dass die Bestandtheile ganz gleich widerstandsfähig sind, was doch wenig Wahrscheinlichkeit hat. Ganz abgesehen davon, geht aber aus den ermittelten Zahlen selbst ganz deutlich hervor, dass die Abweichungen durch die Annahme von Gemischen gar nicht erklärbar sind. Denn aus ein- und derselben Halogenverbindung, ja ein und demselben Präparate bekommt man das Basengemenge in anderem Mengenverhältnisse, je nachdem die Zerlegung mit Ätzkali oder mit Silbernitrat erfolgt. Die Halogenadditionsverbindungen können deshalb als einheitlich angenommen und der Grund der quantitativen Unterschiede muss anderwärts gesucht werden.

Eine andere Frage ist es, ob in den Halogenadditionsverbindungen das Cinchonin als solches noch vorhanden, beziehlich wie man den halogenfreien Complex aufzufassen hat. Diese ist ebenso wenig endgiltig zu beantworten, wie, ob z. B. im Kochsalz die uns im freien Zustande bekannten Elemente Natrium und Chlor als solche vorhanden sind. Für den vor-

liegenden Fall ist sie aber in dieser allgemeinen Fassung nicht von Wichtigkeit, sondern nur in der Richtung, ob die Halogenwasserstoffadditionsverbindungen alle derselben Ordnung angehören oder nicht. Und das kann deshalb bejaht werden, da nichts vorliegt, was dagegen spräche. Sie entstehen alle drei schon bei niedriger Temperatur, sie zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften keinerlei auffallende Abweichungen und, was besonders ins Gewicht fällt, die bei der Spaltung entstehenden halogenfreien Basen sind qualitativ im wesentlichen gleich. Und schließlich kommt auch wieder in Betracht, dass die gegentheilige Annahme noch immer nicht imstande wäre, darüber Aufschluss zu geben, warum dasselbe Präparat ein- und derselben Halogenverbindung die halogenfreien Basen in anderen Verhältnissen liefert, je nachdem die Zersetzung mit Silbernitrat oder Kalilauge bewerkstelligt wird.

Die Reactionen sind daher so aufzufassen, dass drei im wesentlichen im Zustande nur durch das Halogen verschiedene Stoffe bei den Wiederabspaltungen des Halogenwasserstoffes sich qualitativ im wesentlichen gleich verhalten, indem die aus ihnen entstehenden halogenfreien Basen der Hauptsache nach gleich sind, quantitativ aber verschieden, indem das relative Gewicht der Basen wechselt, und dieser Unterschied besteht, wie erwähnt, nicht bloß zwischen den einzelnen Halogenverbindungen bei gleichzeitigem Austritte des Halogenwasserstoffes durch Silbernitrat und Ätzkali, sondern auch bei einer und derselben Halogenverbindung, wenn die Abspaltung in verschiedener Weise, entweder mit Ätzkali oder mit Silbernitrat erfolgt.

Man ist also unter allen Umständen genöthigt, Umlagerungen zuzugeben.

Wird als einfachster Fall angenommen, das in den Halogenwasserstoffverbindungen in Addition befindliche Alkaloid entspräche seinem Zustande dem Cinchonin, so hat man zu erklären, wie dieses je nach der Art des Halogens und je nach dem Mittel der Abspaltung von Halogenwasserstoff in verschiedenem Gewichtsverhältnisse in andere, dem Cinchonin isomere Basen, wie α,i-Cinchonin, Allocinchonin etc. umgelagert wird.

Die Frage stellt sich im wesentlichen nicht anders, wenn man in den additionellen Verbindungen als halogenfreien Complex nicht Cinchonin, sondern eine andere Base annehmen wollte.

Umlagerungen werden nun im allgemeinen als katalytische Processe angesehen, und es war daher zunächst festzustellen, welchen bei den hier beschriebenen Reactionen auftretenden Stoffen eine katalytische Wirkung zugeschrieben werden kann.

Da Königs vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Husmann[1] gezeigt hat, dass Cinchonin mit amylalkoholischem Kali gekocht, in Cinchonidin und andere bisher noch nicht genauer untersuchte Basen übergeht, war es nicht ausgeschlossen, dass die Verwandlung bei der Zerlegung mit Ätzkali in derselben Weise, also durch allmähliche Umwandlung der in erster Phase durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entstandenen Base in Isomere vor sich gehe.

Das ist aber ganz gewiss ausgeschlossen, denn Cinchonin und Allocinchonin werden mit alkoholischem Kali unter denselben Versuchsbedingungen gekocht, wie sie bei der Spaltung der Halogenverbindungen gewählt waren, unverändert zurückgewonnen, und es konnte speciell auch nicht die Spur von α, i-Cinchonin nachgewiesen werden. α, i-Cinchonin wird allerdings von alkoholischer Kalilauge bei lang anhaltendem Kochen theilweise angegriffen, aber weder Allocinchonin (oder β, i-Cinchonin), noch gewöhnliches Cinchonin war nachzuweisen. Überdies haben speciell beim Hydrojodcinchonin Versuche mit kurzer und langer Zeit des Kochens (Nr. 13 und 14, beziehlich 15 und 16) untereinander ganz übereinstimmende Zahlen ergeben, so dass auch dadurch der katalytische Einfluss der Kalilauge und damit auch des OH-Ions bestimmt ausgeschlossen ist.

Dasselbe negative Resultat ergab die Nachforschung, ob Silbernitrat als Contactsubstanz in Betracht kommen kann. Allgemein erhält man bei den Zerlegungen mit Silbernitrat weniger α, i-Cinchonin, dafür mehr von den schwerlöslichen Basen als mit Ätzkali, und deshalb war es möglich, dass

[1] Berl. Ber., 29, 2185.

ersteres durch Silbernitrat in die schwerlöslichen Basen umgelagert wird. α, i-Cinchonin blieb aber als Dijodhydrat in verdünnt alkoholischer Lösung, mit überschüssigem Silbernitrat anhaltend erwärmt, ganz unverändert, und schwerer lösliche Basen waren auch nicht in Spuren nachzuweisen.

Dass Silberjodid als Contactsubstanz, welche die Reaction beschleunigt, nicht in Betracht kommen kann, geht aus demselben soeben citierten Versuche hervor, aber auch daraus, dass die Umlagerung von Hydrobrom- und Hydrojodcinchonin mit Silbernitrat in ganz derselben Weise verlief, ob die Basen als solche oder in Form ihrer bromwasserstoff-, beziehlich jodwasserstoffsauren Salze, also einmal bei Gegenwart von einem, das anderemal von drei Molen Halogensilber zersetzt wurden.

Da die Halogensilberverbindungen als Contactsubstanzen bei der einen Reihe von Reactionen ausgeschlossen sind, fällt jeder Grund fort, die Halogenkaliumverbindungen als solche bei der anderen Reihe in Betracht zu ziehen, und da aus dem negativen Verlaufe der Versuche, Cinchonin, α, i-Cinchonin und Allocinchonin durch Contactwirkung umzulagern, deutlich hervorgeht, dass auch das Lösungsmittel als Contactsubstanz nicht wirksam ist, kann von Contactwirkung, wenigstens so weit als dieselbe zeitlich unabhängig von den greifbaren chemischen Processen von Einfluss wäre, bestimmt nicht die Rede sein.

Die Umlagerung vollzieht sich demnach bestimmt gleichzeitig und ebenso rasch wie die Processe, bei welchen Halogenmetall und halogenfreie Basen entstehen.

In diesen Processen selber ist also die Ursache der Umlagerung zu suchen, und der Verschiedenheit der Processe die Verschiedenheit des bei den Umlagerungen beobachteten quantitativen Verhältnisses zuzuschreiben.

In dieser Richtung besteht demnach eine Ähnlichkeit zwischen den hier betrachteten Vorgängen der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff aus den additionellen Verbindungen und den Vorgängen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf Cinchonin. Denn so verschieden sie in mehr als einer Richtung auch sind, so haben sie doch das

gemeinsam, dass je zwei Processe zeitlich miteinander verbunden sind; bei der ersteren die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Cinchonin und die gleichzeitige Umlagerung, bei der zweiten die Abspaltung und die Umlagerung.

Und da dieser zeitliche Zusammenhang doch auch wieder nicht als zufällig angenommen werden kann, ergibt sich für die hier neu beschriebenen Processe dieselbe Auffassung, zu der ich für den Process der Anlagerung von Halogenwasserstoff auf Cinchonin gelangt bin, das ist, dass die Energieänderung des einen Processes auf den zweiten Process von Einfluss ist. Diese Annahme hat mehrfach Widerspruch erfahren.

Ostwald[1] hat insbesondere hervorgehoben, dass die Umlagerung von Cinchonin zu *α,i*-Cinchonin ein Process ist, der freiwillig, also unter Verlust von freier Energie verläuft, und die Mitwirkung der Säuren nur eine Beschleunigung des Vorganges bewirkt. Dagegen stimmt Ostwald der Annahme zu, dass die Umlagerung durch Wasserstoffionen nicht herbeigeführt wird.

Auf diese Zustimmung lege ich großen Wert. Seinerzeit hat Ostwald[2] die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure durch Säuren, die im wesentlichen ebenso verläuft wie die analogen Reactionen mit Cinchonin, als Katalyse durch Wasserstoffionen erklärt. Da aber die Umlagerungen der Maleïnsäure durch Säuren nicht bloß qualitativ, sondern, wie aus den seinerzeit mitgetheilten Angaben hervorgeht, auch quantitativ ähnlich verläuft wie die Umwandlung des Cinchonins durch Säuren, und da insbesondere, wie damals gezeigt worden ist, Salpetersäure bei Concentrationen ebenso wie beim Cinchonin nicht umlagert, bei welchem andere starke Säuren, wie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff umlagernd wirken und auch sonst keine Proportionalität zwischen Ionisierung und Umlagerung vorhanden ist, bestehen wesentliche Gründe, die Umlagerung der Maleïnsäure anders als die des Cinchonins aufzufassen, nicht, und beide Processe sind in dieselbe Ordnung einzureihen.

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, 32, 183.

[2] Ebenda, 6, 366; vergl. auch noch Trevor, ebenda, 10, 322.

R. Wegscheider[1] hat die von mir untersuchten Reactionen über Umlagerung des Cinchonins durch Säuren einer umfassenden theoretischen Erörterung unterworfen und kam zu dem Resultate, dass die zwei parallel laufenden Reactionen von Addition und Umlagerung Processe durch Nebenwirkung sind. Und an der Hand kinetischer Vorstellungen kommt er weiter zu dem Schlusse, dass die Umlagerung des Cinchonins in α,i-Cinchonin durch den nichtdissociierten Theil der Halogenwasserstoffsäure bewirkt wird.

Die theoretische Erklärung von Wegscheider steht der meinen insoferne näher, als sie den gleichzeitigen Verlauf der zwei Processe nicht als zufällig ansieht.

Was nun die bei der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff aus den additionellen Verbindungen des Cinchonins beobachteten Verhältnisse anbelangt, so ist es von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Beziehung das Allocinchonin zu α,i-Cinchonin, beziehlich zum Cinchonin steht. Vom α,i-Cinchonin ist es wahrscheinlich und mehrfach angenommen, dass es unter Austritt freier Energie aus dem Cinchonin entstehe; über das Allocinchonin ist in dieser Richtung bisher näheres nicht bekannt geworden.

Solche Beziehungen sind nach verschiedenen Richtungen im hiesigen Institute festgestellt worden, und dürfte es von Interesse sein, sie zusammenzufassen.

In Gemeinschaft mit Copony, Medanich und Zwerger habe ich beim α- und β,i-Cinchonin gefunden, dass alles dafür spricht, zwischen diesen und dem Cinchonin bestehen structurelle Unterschiede nicht und sie (vielleicht auch das Allocinchonin) seien stereoisomer.

Dies geht nicht bloß aus den speciellen structurellen Beobachtungen, sondern auch aus der Leichtigkeit hervor, mit welcher die Basen ineinander verwandelt werden können.

Schon früher ist erwähnt worden, dass aus dem Hydrojodcinchonin bei der Wiederzersetzung neben $\alpha.i$-Cinchonin und Allocinchonin auch Cinchonin entsteht. Da das Hydrojodcinchonin auch aus α- und β,i-Cinchonin erhalten werden kann,

[1] Monatshefte, 21, 361 (1900).

so ist ein Übergang von β,*i*-Cinchonin in α,*i*-Cinchonin festgestellt, ein Übergang beider in Allocinchonin und beider in Cinchonin.

Nach Untersuchungen, die Herr O. Hlavnička angestellt hat, geht auch das Allocinchonin durch Aufnahme und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff in α,*i*-Cinchonin über, und so ist jede der vier Basen in die anderen drei überführbar. Wahrscheinlich werden bei allen hieher gehörigen Reactionen alle vier nebeneinander entstehen, aber manche in so geringer Menge, dass die Isolierung bisher nicht gelingen konnte.

Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen bei den analogen Reactionen mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure; sie sind nur zum Theile noch nicht in demselben Maße studiert wie die Verwandlungen mit Hilfe von Jodwasserstoff. Dass Cinchonin sowohl durch Bromwasserstoff, als durch Chlorwasserstoff im Wege von Anlagerung und Wiederabspaltung in Allocinchonin und α,*i*-Cinchonin verwandelt wird, ist schon hervorgehoben. Wahrscheinlich wird dabei ebenso wie beim Hydrojodcinchonin auch wieder Cinchonin regeneriert.

Weiter erhält man durch Verwandlung des β,*i*-Cinchonins in das Bromwasserstoffadditionsproduct und Zerlegung dieses mit Silbernitrat, wie ich beobachtet habe, sicherlich α,*i*-Cinchonin und aller Wahrscheinlichkeit daneben auch Allocinchonin.

Auch bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Cinchonin dürften die Dinge nicht anders liegen. Dass bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Cinchonin neben α,*i*-Cinchonin schließlich auch eine Base nachgewiesen wurde, welche Allocinchonin sein dürfte, habe ich früher schon mitgetheilt.[1]

Herr Langer hat jetzt gefunden, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cinchonin in geringer Menge auch β,*i*-Cinchonin auftritt.

Endlich bestehen ähnliche Verhältnisse bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Über diese erfolgt gleichzeitig eine

[1] Hesse hat (Liebigs Ann., 276) α,*i*-Cinchonin durch Erhitzen mit Salzsäure in β,*i*-Cinchonin und dieses durch Erhitzen mit Salzsäure in Alloisocinchonin verwandelt, welches, wie ich fand, Allocinchonin ist.

besondere Mittheilung, und sei hier nur angeführt, dass Schwefelsäure Cinchonin in α, i-Cinchonin, dieses in β, i-Cinchonin, letzteres in Allocinchonin umwandelt. Aus Allocinchonin entsteht durch Schwefelsäure wieder β, i-Cinchonin, und wenn dieses durch Schwefelsäure in Allocinchonin verwandelt wird, bilden sich nebenbei kleine Mengen von α, i-Cinchonin.

Die Basen Cinchonin, α- und β, i-Cinchonin und Allocinchonin lassen sich daher in sehr verschiedener Weise ineinander verwandeln, und jedem einzelnen Falle wird ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis zukommen.

Ob die Umwandlungen unter Austritt von Energie stattfinden, ist bis heute experimentell nicht festgestellt. Wenn man dieses annimmt, weil die analoge Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure unter Energieaustritt vor sich geht, so wären die Basen als Glieder einer metastabilen Reihe anzusehen, deren Anfangsglied das Cinchonin wäre, welchem dann α, i-Cinchonin, sodann β, i-Cinchonin folgten, da diese unter verschiedenen Verhältnissen successive aus Cinchonin entstehen.

Wie Allocinchonin einzutheilen wäre, ist fraglich. Bei diesem ist eine sprungweise Änderung der Eigenschaften auffallend.

Bei Zusammenstellung des Drehungsvermögens der vier Basen in abgerundeten Zahlen fällt auf, dass $[\alpha]_D$ beim Cinchonin von +230 auf +50 beim α, i-Cinchonin fällt und sodann auf —50 beim β, i-Cinchonin, um auf +160 beim Allocinchonin wieder anzusteigen. (Ob α- und β, i-Cinchonin optische Antipoden sind, sei weiter nicht discutiert.)

Parallel mit diesem Sprunge in der optischen Activität geht auch eine Änderung in der Löslichkeit; denn Cinchonin ist in Äther und Alkohol sehr schwer, α- und β, i-Cinchonin sind sehr leicht, Allocinchonin auffallend schwerer löslich.

Es ist also fraglich, ob Allocinchonin in dieselbe Ordnung gehört, wie die anderen Basen oder nicht etwa einer anderen und dann etwa unter Aufnahme von Energie gebildet wird.

Wäre letzteres der Fall, dann liegt vielleicht darin die Erklärung dafür, dass bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren durch Chlor mehr α, i-Cinchonin entsteht, von Brom

weniger, von Jod am wenigsten, während bei der Wiederabspaltung, von der doch ein entgegengesetzter Einfluss zu erwarten wäre, abermals bei Chlor am meisten α, i-Cinchonin und am wenigsten Allocinchonin, bei Jod am wenigsten α, i-Cinchonin und am meisten Allocinchonin gebildet wird.

Es hätte keinen Sinn, in so wenig aufgeklärte Verhältnisse hinein theoretisieren zu wollen, und darum sollen diese Betrachtungen nicht weitergeführt werden, und es sei nur noch die Thatsache erörtert, dass auch bei der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff der quantitative Verlauf von dem Halogen abhängig ist und eine Abstufung entsteht, wie sie bei vielen anderen, nur durch das Halogen unterschiedenen Reactionen auftritt.

Geradeso wie Wegscheider die Bildung von α, i-Cinchonin bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren durch Katalyse der nicht dissociierten Säuren erklärt, kann man bei Abspaltung von Halogenwasserstoff auch eine Katalyse durch die Metallhaloide annehmen, die mit großer Geschwindigkeit verläuft und beendet ist, wenn der Halogenwasserstoff abgespalten ist. Hiedurch wäre die Wirkungslosigkeit von Halogenmetallen auf die in normalem Zustande befindlichen Basen erklärt. Man kann dann weiter annehmen, dass die Geschwindigkeiten, mit welchen bei jeder einzelnen Halogenverbindung und weiter bei Ätzkali oder Silbernitrat die Katalyse in α, i-Cinchonin, beziehlich Allocinchonin erfolgt, verschieden ist, und dass deshalb das Verhältnis zwischen α, i-Cinchonin und Allocinchonin wechselt; dadurch hat man aber noch nicht im geringsten erklärt, dass und warum sich ein der Ordnung nach ganz bestimmter Einfluss des Halogens, beziehlich des abspaltenden Mittels auf das quantitative Verhältnis, also auf die Geschwindigkeiten geltend macht. Und denselben Mangel hat auch die Erklärung Wegscheiders für die Anlagerung von Halogenwasserstoff.

In den bisher studierten Reactionen wirken die Halogene abgestuft nach ihren chemischen Eigenschaften, also auch nach ihren Energieverhältnissen; dass diese also einen Einfluss haben, steht außer Zweifel. Ob man einen solchen direct oder auf dem Umwege von Katalysatoren annehmen will, für die

Beweise nicht vorliegen, ist für die Sache von keiner wesentlichen Bedeutung.

Wie er formuliert werden soll, ist eine andere Frage.

Welche Schwierigkeit in der Annahme liegt, dass der Energieaustritt eines Processes einen anderen beeinflusst, der gleichfalls unter Energieaustritt vor sich geht, habe ich mir nicht verhehlt. Dieser Schwierigkeit entgeht man aber nicht, wenn man sie auf Katalysatoren überwälzt und der Wesenheit nach doch bestehen lässt. Der Nachweis, dass bei Processen, die bisher rein katalytisch erklärt worden sind, »rein chemische« Einflüsse bestehen, dürfte unter allen Umständen von Wert sein.

Und solcher Processe gibt es nicht wenige; zu den beim Cinchonin beobachteten werden sich ganz zweifellos ähnliche bei vielen anderen Chinaalkaloiden stellen; hieher gehören die Umlagerungen der Maleïnsäure, die der Citraconsäure, welche R. Franz beschrieb,[1] und wenn quantitativ auch keine Angaben vorliegen, sicherlich auch die Umwandlung des Dimethylanilinoxyds in Dimethylamidophenol, die E. Bamberger und F. Tschirner[2] entdeckt haben und hunderte von ähnlichen anderen.[3]

Allen ist gemein, dass Umlagerungen, die (vermuthlich) unter Energieaustritt vor sich gehen, wahrscheinlich bedingt sind von chemischen Veränderungen, die sicher einen Potentialabfall in anderen Systemen herbeiführen.

Und deshalb ist es nicht überflüssig, zu überlegen, ob der gleichzeitige Energieabfall bei zwei in ursächlicher Beziehung stehenden Processen ganz undenkbar ist. Wenn auch mechanische Analogien in energetischen Fragen etwas in Misscredit stehen, so will ich doch auf eine hinweisen, sie aber nur so weit ziehen, als nöthig ist, um Missverständnisse auszuschließen.

Eine Schuttriese auf stark geneigter Felswand kann mit demselben Rechte als metastabiles Gebilde angesehen werden,

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, 209.

[2] Berl. Ber., 1899, 1889.

[3] Hieher gehört vielleicht die Umlagerung des Hysosyamins durch Basen in Atropin, die Umlagerung der Glucose, Fructose und Mannose ineinander durch Basen.



welches mit unmerklicher Geschwindigkeit thalabwärts sich bewegt, wie eine chemische Verbindung, die ohne äußere Veranlassung mit bloß unendlich kleiner Geschwindigkeit in eine stabilere übergeht.

Auffallende Steine werden je nach ihrer Größe mehr oder weniger erhebliche Partien der Schuttriese in Bewegung setzen, also einen Potentialabfall erzielen, und dieser kann unter Umständen weit größer sein, als der fallende Stein ihn auf festen Fels auffallend bewirkt hätte. Der Potentialabfall der fallenden Steine hat einen solchen in der Schuttriese verursacht, und es besteht auch eine Proportionalität zwischen beiden, so dass man aus dem der Schuttriese auch auf den Energieaustritt der Steinmassen schließen könnte, wenn alle näheren Umstände genau bekannt wären.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Cinchonin wäre die in *α, i*-Cinchonin übergehende Menge die Schuttriese, jene, welche mit der Säure additionell in Reaction tritt, der fallende Stein.

Da ein Vergleich, den ich seinerzeit gezogen habe, mehrfach missverstanden und als eine »Erklärung« betrachtet worden ist, will ich nicht versäumen, ausdrücklich zuzugeben, dass der mechanischen Analogie, die ich gebraucht habe, sicher keiner der Mängel abgehen wird, die bei Vergleichen vorkommen.

Experimenteller Theil.

Zu den Versuchen mit Hydrobrom und Hydrojodcinchonin kamen durchwegs Präparate aus möglichst cinchotinfreiem Cinchonindisulfat. Dieses war zu diesem Zwecke mindestens dreimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Das Hydrochlorcinchonin war aus käuflichem Cinchoninhydrat bereitet. Es wurde in Form des sauren salzsauren Salzes, wie es direct entsteht, mindestens einmal aus Wasser umkrystallisiert. Da die Mutterlauge mit Ammoniak ausgefällt, die Fällung getrocknet und mit verdünnter Salzsäure verrieben, zum größten Theile in das schwerlösliche saure salzsaure Hydrochlorcinchonin übergieng, also nur geringfügige Mengen von Cinchotin enthalten konnte, war solches von der Krystallisation in noch erhöhterem Grade anzunehmen. Bei einzelnen Versuchen kam

überdies auch ein Präparat aus cinchotinfreiem Cinchonin in Verwendung.

Hydrochlorcinchonin.

Die Zerlegung des Hydrochlorcinchonins durch Ätzkali und Silbernitrat ist am eingehendsten von v. Arlt[1] untersucht worden. Dieser hat gefunden, dass mit Ätzkali relativ mehr ätherlösliche Basen gebildet werden als bei der Zersetzung mit Silbernitrat, und dass die ätherschwerlöslichen Basen im ersteren Falle relativ weniger Allocinchonin enthalten als im zweiten.

Als die Trennung der Basen mit verdünntem Weingeist erfolgte, welcher die ätherleichtlöslichen gleichfalls mit Leichtigkeit aufnimmt, die ätherschwerlöslichen aber nicht löst, wurde derselbe Unterschied beobachtet. Die von v. Arlt mitgetheilten Zahlen stimmen trotz der Änderung in der Methode ganz befriedigend mit den von mir gefundenen.

Zersetzung mit Ätzkali.

Das Hydrochlorcinchonin wurde anhaltend mit alkoholischer Ätzkalilösung gekocht. Es hat sich herausgestellt, dass. um eine vollständige Chlorabspaltung zu erzielen, ungefähr die 20fache Menge von Alkohol nöthig ist, der 10% Ätzkali gelöst enthält. Nach etwa fünfstündigem Kochen ist die Base vollständig in Lösung gegangen, und der krystallinische Bodensatz besteht bloß aus Kochsalz. Es wurde heiß abgesaugt, mit einer gemessenen Menge Alkohol nachgewaschen, diese aus dem Filtrate wieder abdestilliert, sodann wieder eine Zeit am Rückflusskühler gekocht und endlich die Hälfte des Alkohols verjagt und durch Wasser ersetzt.

Die in Weingeist schwerlöslichen Basen, ein Gemenge von Allocinchonin und einer zweiten, in Alkohol noch schwerer löslichen Base, werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit 50procentigem Weingeist gewaschen, wobei eventuelle harzige Klumpen rein krystallinisch werden, und sodann gewogen.

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, 425.

Das weingeistkalische Filtrat wurde am Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols auf die Hälfte gebracht und sodann mit Eis gekühlt. Hiebei erstarrten die abgeschiedenen Öltropfen und ließ sich die kalische Lösung leicht in den Scheidetrichter abgießen. Das Öl wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der mit Äther schon überschichteten kalischen Flüssigkeit gebracht. Beim Schütteln gehen die Basen völlig in den Äther über.[1] In allen Fällen wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge filtriert, abdestilliert und der Rückstand mit Normal-Salzsäure titriert.

Der neutralisierten Lösung wurde die verbrauchte Menge Salzsäure noch einmal zugefügt, sodann zum Syrup gedampft und die $2^1/_2$ Molecülen entsprechende Menge Kaliumjodid fein gepulvert in der Hitze eingerührt.[2] Durch Einstellen in Eis und Kratzen mit dem Glasstabe wurde das Auskrystallisieren vom Jodhydrat des α, i-Cinchonins befördert und hierauf der dicke Krystallbrei abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat klar ablief.[3]

Die Krystallisation wurde sodann in einem Becherglase in der eben nöthigen Menge kochenden Wassers aufgelöst, wieder in Eis gekühlt, filtriert, getrocknet, gewogen.

Versuch 1.

Hydrochlorcinchonin war aus käuflichem salzsauren Cinchonin durch Einwirkung von höchstconcentrierter Salzsäure bei 40° dargestellt und in Form des salzsauren Salzes einmal aus Wasser umkrystallisiert.

82 *g* Hydrochlorcinchonin 8 Stunden mit 160 *g* KOH in 1600 cm^3 Alkohol gekocht, 1000 cm^3 abdestilliert und mit 600 cm^3

[1] Mitunter schied sich ein krystallinisches Pulver ab, welches aber Kaliumsulfat war, welches in concentriertem Ätzkali sehr schwierig löslich ist.

[2] Kaliumjodid löst sich in Salzsäure schwierig, es kann daher bei zu großer Concentration und zu großem Salzsäureüberschusse vorkommen, dass es nicht in Lösung geht und die Abscheidung des Isocinchoninsalzes nicht sofort eintritt. Zusatz weniger Cubikcentimeter Wasser hilft sofort ab.

[3] Mit dem *i*-Cinchoninsalz fallen schwierig krystallisierende Jodhydrate anderer Basen aus, die in Wasser leicht löslich sind, durch Jodkalium aber ausgefällt werden. Deshalb trübt sich das Waschwasser anfänglich und läuft klar ab, wenn diese Verunreinigungen entfernt sind.

Wasser versetzt. Das Abgeschiedene wiegt 8 *g*. Der Ätherextract braucht 225 *cm*³ Normal-HCl = 66·1 *g* Base und liefert umkrystallisiertes α, i-Cinchonindijodhydrat 65 *g* = 34·7 *g* Base. Die beiden Mutterlaugen des jodwasserstoffsauren Salzes mit NH_3 und Äther zersetzt, lieferten einen Ätherextract, der, mit wenig Alkohol erwärmt, abermals krystallisierte Base abschied, die nach dem Waschen mit 50procentigem Weingeist 3·5 *g* wog.

Versuch 2.

Das Trihydrochlorcinchonin war aus Wasser zweimal umkrystallisiert.

10 *g* Base, 400 *g* Alkohol, 40 *g* Ätzkali, Kochen siebenstündig. In verdünntem Alkohol unlöslich 1·5 *g*, sie enthielten noch etwas Chlor. Ätherextract braucht 25 *cm*³ Normal-HCl = 7·35 *g* Base. Umkrystallisiertes Jodhydrat 7·75 *g* = 4·13 *g* Base.

Versuch 3.

Das Material war aus cinchotinfreiem Cinchonin bereitet und das Trihydrochlorcinchonin zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

Die Zerlegung erfolgte genau wie bei Versuch 2. In verdünntem Alkohol unlöslich 1·16 *g*. Ätherextract braucht 22 *cm*³ Normal-HCl = 6·47 *g* Base. Umkrystallisiertes Jodhydrat 5·8 *g* = 3·09 *g* Base.

In folgenden Tabellen sind zusammengestellt unter 1 die Mengen chlorfreier Base, die dem ursprünglichen Hydrochlorcinchonin äquivalent sind; unter 2 die Summe chlorfreier Basen, die einmal direct gewogen, das anderemal durch Titration des Ätherextractes gefunden worden sind; unter 3 die Menge der Base, die durch Verdünnen mit Wasser ausfielen und die procentische Menge, bezogen auf die in 1 angeführte Menge von chlorfreier Base; 4 die Menge des dem Jodhydrat entsprechenden α, i-Cinchonins und dessen Procentsatz, gerechnet wieder auf Base 1. Um hier und weiterhin eine kürzere Bezeichnung gebrauchen zu können, wird Base 3 schlechtweg als »Allocinchonin« bezeichnet werden.

	Chlorfreie Base			
	verwendet	wiedergewonnen	Allocinchonin	α, i-Cinchonin
	1	2	3	4
Versuch 1..	73·2 *g*	74·2 *g*	8 *g* = 10·9%	34·71 *g* = 47·3%
Versuch 2..	8·9 *g*	8·8 *g*	1·5 *g* = 16·8%	4·13 *g* = 46·4%
Versuch 3..	8·9 *g*	7·6 *g*	1·16 *g* = 12·9%	3·09 *g* = 34·7%
Im Mittel ..	—	—	13·3%	42·8%

Diese Zahlen stimmen recht befriedigend mit den Angaben Arlts, welcher 21·5, beziehlich 43·6% gefunden hat.

Versuch 4.

Dieser wurde angestellt, um festzustellen, ob bei partieller Zersetzung des Hydrochlorcinchonins dieselben Mengen an α, i-Cinchonin, beziehlich Allocinchonin entstehen oder andere. Zu diesem Behufe wurden 20 *g* Hydrochlorcinchonin = 18·01 *g* Cinchonin (Material wie in Versuch 2) mit der halben Menge von Alkohol und Ätzkali, wie sonst, 200 cm^3 und 20 *g* und bloß 3 Stunden gekocht, wobei der größte Theil der Substanz ungelöst blieb. Hierauf wurde das gleiche Volum Wasser zugefügt, filtriert und im weingeistigen Filtrat das α, i-Cinchonin wie gewöhnlich bestimmt. Es wurden von diesem 3·75 *g* Jodhydrat = 2·0 *g* Base erhalten. Der abfiltrierte Niederschlag, der in verdünntem Weingeist unlöslich geblieben war, wurde noch feucht mit 12 cm^3 concentrierter Salzsäure verrührt, um die Basen in die sauren Chlorhydrate überzuführen. Die Salzsäure war überschüssig, um das Trihydrochlorcinchonin, welches in verdünnter (18%) Salzsäure weit schwieriger löslich ist als in Wasser, möglichst auszufällen. Es wurde nach völligem Erkalten in Eis abermals abgesaugt, mit Salzsäure von 18% nachgewaschen und im Filtrat die Base, welche überwiegend die chlorfreien, in verdünntem Alkohol unlöslichen Spaltungsproducte enthält, mit Ammoniak ausgefällt. Sie betrug 0·82 *g*, das ungelöst gebliebene Trihydrochlorcinchonin 18 *g* = 13·1 *g* Cinchonin. Es waren demnach im ganzen 4·91 *g* chlorfreie Basen entstanden.

Das entspricht also Allocinchonin 17·5%, α, i-Cinchonin 40·7%.

Da das Hydrochlorcinchonin in verdünnter Salzsäure nicht ganz unlöslich ist, ist die erste Zahl also sicher zu hoch, die zweite zu klein, infolge dessen die Übereinstimmung mit den früher angegebenen ganz befriedigend.

Damit ist festgestellt, dass bei partieller Zersetzung von Hydrochlorcinchonin die beiden Basen *α,i*-Cinchonin und Allocinchonin in ganz demselben Verhältnisse entstehen wie bei völliger Zersetzung des Hydrochlorcinchonins, und demnach liegt kein Grund für die Annahme vor, das Hydrochlorcinchonin wäre ein Gemenge.

Spaltung mit Silbernitrat.

Wie schon v. Arlt angegeben hat, ist in Hydrochlorcinchonin der Halogenwasserstoff nur bei großer Concentration und großem Silberüberschusse abspaltbar. Unter diesen Umständen kann aber schon nach einer halben Stunde die Reaction bei Wasserbadtemperatur beendet sein.

Versuch 5.

25 *g* Trihydrochlorcinchonin (entsprechend 18·47 *g* Cinchonin) wurden in heißem Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet und in eine Lösung eingetragen, welche 40 *g* Silbernitrat in 20 cm^3 Wasser und 20 cm^3 dreifach Normal-Salpetersäure enthielt. Nach halbstündigem Erwärmen wurde verdünnt vom Chlorsilber abgesaugt, dieses mit heißem Weingeist ausgewaschen, das Filtrat mit Kalilauge großentheils neutralisiert, eingedampft und am Wasserbade 4 Stunden erhitzt, hierauf mit 50procentigem Weingeist stark verdünnt und vom neuerdings abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert, sodann mit Salzsäure ausgefällt und nach Entfernung des Chlorsilbers mit NH_3 ausgefällt. Die weitere Behandlung geschah so, wie vorhin bei der Abspaltung mit KOH beschrieben ist.

Die erste Chlorsilbermenge war 7·23 *g*, die zweite 1·09 *g*, zusammen 8·32 *g*, während sich 8·87 *g* berechnen.

Die in 50procentigem Alkohol durch Ammoniak abgeschiedene Base war 5·64 *g*; an umkrystallisiertem *α,i*-Cinchoninjodhydrat wurden 11·12 = 5·94 *g* Base erhalten.

Die Mutterlaugen des Jodhydrates lieferten, mit NH_3 zersetzt, 1·45 *g* in Äther unlösliche Base, und die Ätherlösung brauchte 12 cm^3 Normal-Salzsäure zur Neutralisation. Es sind also in Summe 16·58 *g* Basen wiedergewonnen.

Versuch 6.

25 *g* Hydrochlorcinchonin = 22·3 *g* Cinchonin wurden mit 50 *g* Silbernitrat gelöst, in 25 *g* Wasser und 20 cm^3 dreifach normaler HNO_3 zersetzt und sonst genau so wie in Versuch 5 behandelt. Nachdem das überschüssige Silber mit Salzsäure ausgefällt war, wurde auf 360 cm^3 gebracht, die das halbe Volum Alkohol enthielten, und dann mit NH_3 zersetzt. Die Concentration war also genau die, wie bei den Versuchen mit Ätzkali.

Es resultierten 7·52 *g*, die in verdünntem Alkohol unlöslich waren = 33·4%, der Ätherauszug brauchte 50 cm^3 Normal-HCl = 14·70 *g* Base und lieferte 14·5 *g* *α, i*-Cinchonindijodhydrat = 7·74 *g* Base = 33·3%.

	Allocinchonin	α-Isocinchonin
Versuch 5	30·5%	32·1%
Versuch 6	33·4	34·6
Im Mittel	31·9	33·3
Während bei der Kalispaltung im Mittel	13·3	42·8

erhalten wurden.

v. Arlt hat an ätherschwerlöslicher Base 40%, an *α, i*-Cinchonin 26% erhalten, Zahlen, welche in der Richtung mit den hier angeführten genügend übereinstimmen.

Hydrobromcinchonin.

Es ist in der Einleitung schon angegeben, dass die Basen, welche aus Hydrobromcinchonin bei der Zersetzung mit Kalilauge und Silbernitrat entstehen, den Beschreibungen, welche v. Cordier[1] und früher schon Jungfleisch und Léger[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 461.

[2] Compt. rend., 118, 29 (1894).

gegeben haben, zum Theile nicht entsprechen. Die in starkem und schwachem Alkohol, sowie in Äther schwer lösliche Base ist, wie Herr Langer festgestellt hat, ein Gemisch, das vorwiegend Allocinchonin enthält. Ob ein anderer Bestandtheil, der sich in Alkohol schwieriger wie dieses löst, Cinchonin ist oder nicht, muss erst festgestellt werden. Die Zersetzung des Hydrobromcinchonins ist so wie beim Hydrochlorcinchonin wieder in der Weise untersucht worden, dass die in verdünntem Weingeist unlöslichen Basen und das α, i-Cinchonin bestimmt worden sind. Letzteres kam wieder in Form des umkrystallisierten Dijodhydrates zur Wägung. Auch hier ist zur Controle der in Äther übergegangene Theil mit Salzsäure titriert und daher die Gesammtmenge der entstandenen bromfreien Basen ermittelt worden.

Das Trihydrobromcinchonin war aus cinchotinfreiem Cinchonin dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Für einen Versuch (Nr. 8) war es durch Einwirkung höchst concentrierter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet.

Die Zersetzungen erfolgten ganz ähnlich wie beim Hydrochlorcinchonin. Die Concentrationen waren bei all den verschiedenen Operationen, also auch beim Ausschütteln mit Äther, Abscheidung des α, i-Cinchonindijodhydrates so getroffen, dass sie jenen beim Hydrochlorcinchonin äquivalent waren.

Zersetzung mit Ätzkali.

Versuch 7.

15 *g* Hydrobromcinchonin = 11·76 *g* Cinchonin wurden mit 300 cm^3 Alkohol, in dem 30 *g* KOH gelöst waren, gekocht, nach 20 Minuten war die Base völlig in Lösung und es schied sich Bromkalium ab. Nach einer Stunde wurde abfiltriert, zwei weitere Stunden gekocht, wobei sich wieder Bromkalium abschied, hierauf auf die Hälfte abdestilliert und das gleiche Volum Wasser zugefügt. Die anfänglich ausgefallene Menge an Bromkalium betrug 3 *g*, während theoretisch 3·5 *g* entstehen sollen.

In verdünntem Weingeist unlöslich waren 2·95 *g*.

Der Ätherrückstand brauchte 29 *cm*³ Normal-HCl = 8·52 *g*. Wiedergewonnen in Summe also 11·47 *g* Base. α, *i*-Cinchonin als umkrystallisiertes Dijodhydrat = 8·5 *g* = 4·53 *g* Base.

Aus den zwei Filtraten des Isocinchoninsalzes wurden die Basen abgeschieden und in Äther aufgenommen. Der Rückstand löste sich in 50procentigem Alkohol fast völlig, das Ungelöste betrug 0·48 *g*.

Versuch 8.

10 *g* Hydrobromcinchonin = 7·84 *g* Cinchonin (durch Addition in der Kälte gebildet) wurden in dem Versuche 8 ganz analogerweise verarbeitet.

Unlösliches wiegt 1·83 *g*, Ätherextract braucht 17 *cm*³ Normal-HCl, Gesammtbase also 6·82 *g*, α, *i*-Cinchonindijodhydrat = 6·35 *g* = 3·39 *g* Base.

	Allocinchonin	α, *i*-Cinchonin
Versuch 7	24·2%	38·5%
Versuch 8	23·3	43·2
Mittel	23·7	40·8

Aus Hydrochlorcinchonin wurden im Mittel 13·3, beziehlich 42·8% erhalten, so dass die Differenzen recht erheblich sind.

Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die Differenzen auf einen Zufall oder auf Unvollkommenheiten der Methoden nicht zurückgeführt werden können. Denn wenn beispielsweise beim Hydrochlorcinchonin in Versuch 1 nicht bloß die anfänglich ausgefallene, sondern auch noch die schließlich aus den Mutterlaugen von α-Isocinchonindijodhydrat isolierte, schwerlösliche Base in Rechnung gebracht wird, wonach also im ganzen 11·7 *g* entstanden sind, steigt die Procentmenge immer erst auf 15·9%, während beim Hydrobromcinchonin im Minimum 23·3% gefunden wurden.

Zersetzung mit Silbernitrat.

Sie erfolgte so wie beim Hydrochlorcinchonin, nur wurde, da die Abspaltung wesentlich leichter vor sich geht, das Erwärmen kürzere Zeit vorgenommen.

Versuch 8*a*.

12 *g* = 9·40 *g* Cinchonin mit 22 *g* $AgNO_3$, 10 cm^3 Wasser und 10 cm^3 dreifach Normal-HNO_3 am Dampfbade 15 Minuten erhitzt. Dabei trat ein intensiver, an Chlorpikrin erinnernder Geruch auf. Das abgeschiedene Bromsilber betrug 5·77 *g*, gegen 6·04 *g* berechnet. Das Filtrat wurde eingedampft und, ohne auf die neuerdings abgeschiedene Bromsilbermenge Rücksicht zu nehmen, mit 50procentigem Alkohol verdünnt, mit Salzsäure ausgefällt und nach Entfernung des Niederschlages mit Weingeist derselben Stärke auf 240 cm^3 gebracht und mit NH_3 versetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgte, wie schon beschrieben.

In verdünntem Alkohol unlöslich 3·12 *g*, der Ätherextract brauchte 22 cm^3 Normal-Salzsäure = 6·46 *g* Base, in Summe also 9·58 *g*, das *α,i*-Cinchoninjodhydrat umkrystallisiert, betrug 3·75 *g* = 2 *g* Base.

Die folgenden Versuche hat Herr F. Langer in etwas abgeänderter Weise durchgeführt, und mit Material verschiedener Herkunft.

Versuch 9.

Das Hydrobromcinchonin stammte aus käuflichem Cinchonindibromhydrat, das aus diesem durch Einwirkung von Bromwasserstoff erhaltene Tribromhydrat war einmal aus Wasser umkrystallisiert.

25 *g* Hydrobromcinchonin = 19·6 *g* Cinchonin mit 2 *l* Alkohol, 25 *g* Silbernitrat und 20 cm^3 dreifach Normal-Salpetersäure wurden innerhalb mehrerer Stunden am kochenden Wasserbade auf 400 cm^3 abdestilliert. Die Base war sodann bromfrei, es wurde der Silberüberschuss ausgefällt, 400 *g* Wasser zugefügt und mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag betrug 7 *g* = 36·6%.

Versuch 10.

Das Material wurde aus cinchotinfreiem Cinchonin dargestellt.

Das erhaltene Trihydrobromcinchonin war nicht umkrystallisiert, aber nach dem Absaugen mit 50procentigem Weingeist gut verrieben und dann mit diesem, schließlich mit

absolutem Alkohol gewaschen. Es wurde das Trihydrobromcinchonin als solches mit Silbernitrat zersetzt. 20 *g* = 10·94 *g* Cinchonin, in 320 cm^3 50procentigem Weingeist gelöst, mit einer concentrierten Lösung von 30 *g* Silbernitrat versetzt und acht Stunden erhitzt. Hierauf wurde das gelöste Silber (mehr als 1 Molecül auf 1 Molecül Base) mit Salzsäure beseitigt, mit NH_3 vermischt und wie sonst vorgegangen.

Aus verdünntem Weingeist waren 3·7 *g* ausgefallen, der Ätherextract brauchte 24 cm^3 Normal-HCl (entsprechend 7·05 *g* Base), endlich erhielt man 5 *g* krystallisiertes Dijodhydrat = 2·67 *g* *α,i*-Cinchonin.

Versuch 11.

Genau so wie Versuch 10 ausgeführt, gab 3·9 *g* schwerlösliche Basen, 5·5 *g* Dijodhydrat = 2·94 *g* *α,i*-Cinchonin.

Versuch 12.

15 *g* Trihydrobromcinchonin = 8·21 *g* Cinchonin. Präparat wie in 10 und 11, wurde fein gepulvert mit NH_3 zerrieben und die so erhaltene Base, in 0·5 *l* absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 *g* Silbernitrat, gelöst in möglichst wenig Wasser acht Stunden gekocht. 2·9 *g* schwerlösliche Base.

	Allocinchonin	*α,i*-Cinchonin
Versuch 8	33·2%	21·4%
» 9	36·6	—
» 10	33·8	24·4
» 11	35·6	26·8
» 12	35·3	—
Mittel	35·7	24·3
Mit Kalilauge zersetzt war das Mittel	23·7	40·8
Beim Hydrochlorcinchonin war es mit Silber	31·9	33·3

Nach beiden Richtungen bestehen demnach wesentliche Unterschiede.

Hydrojodcinchonin.

Wie schon bei einer früheren Gelegenheit bemerkt worden ist, liefert auch das Hydrojodcinchonin bei Abspaltung von

Jodwasserstoff eine in Weingeist und Äther schwerlösliche Base, welche im wesentlichen Allocinchonin ist. Neben dieser tritt untergeordnet eine zweite auf, welche die größte Ähnlichkeit mit Cinchonin hat. Außerdem entsteht *α, i*-Isocinchonin. Qualitativ verläuft der Process im wesentlichen nicht anders wie beim Hydrobrom und Hydrobromcinchonin. Da die Jodwasserstoffsäure aber besonders mit Silbernitrat sehr leicht austritt, konnte das Erhitzen nach viel kürzerer Zeit abgebrochen werden. Im allgemeinen war die Durchführung der Versuche, wie früher beschrieben. Bei einigen wurde die Zerlegung der Rohbase in den schwer- und leichtlöslichen Theil nicht mit Weingeist, sondern mit Äther bewerkstelligt, dieses ist dann an der betreffenden Stelle besonders bemerkt. Bei den Versuchen mit verdünntem Weingeist wurden wiederum dieselben Verdünnungsgrade angewendet, wie bei den Operationen mit den Chlor- und Bromverbindungen.

Wo nicht anders bemerkt ist, war das Hydrojodcinchonin in Form seines Dijodhydrates dreimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert und von der Theorie entsprechendem Jodgehalte.

Zersetzung mit Kalilauge.

Versuch 13.

20 *g* Hydrojodcinchonin = 13·93 *g*, mit 40 *g* KOH in 400 cm^3 96procentigem Alkohol gekocht, waren sehr rasch gelöst und nach zwei Stunden völlig jodfrei. 200 cm^3 abdestilliert, durch 200 cm^3 Wasser ersetzt. Verarbeitung wie sonst. Mit Wasser ausgefallen 6·11 *g*. Ätherextract braucht 26 cm^3 Normal-HCl, entsprechend 7·64 *g* Base. Jodfreie Base in Summa 13·75 *g*. Dijodhydrat 7·53 *g* = 4·02 *g* *α, i*-Cinchonin.

Versuch 14.

10 *g* Hydrojodcinchonin = 6·96 *g* Cinchonin mit 16 *g* KOH gelöst in 160 cm^3 Weingeist von 50% 2 Stunden gekocht. Es war noch viel ungelöst, nach Zusatz von 25 cm^3 einer zehnprocentigen Lösung von Ätzkali in 96procentigem Alkohol löste sich der Rest aber sehr bald. Kochdauer 7 Stunden.

Unlöslich 2·8 *g*, 14 cm^3 Normal-Salzsäure = 4·11 *g* Base. Summe also 6·91 *g*. 2·7 *g* α,*i*-Cinchonindijodhydrat = 1·44 *g*.

In den folgenden Versuchen wurde zur Trennung statt Weingeist Äther angewendet.

Versuch 15.

49·8 *g* Hydrojodcinchonin = 34·7 *g* Cinchonin, 6 Stunden gekocht mit 1000 cm^3 Alkohol, enthaltend 100 *g* KOH. Alkohol abdestilliert, dann abgedampft. Die Flüssigkeit mit Äther extrahiert und mit diesem dann die ölig abgeschiedene Base digeriert. In Äther unlöslich 14 *g*. Der Ätherrückstand gab 17 *g* Dijodhydrat = 9·12 *g* α,*i*-Cinchonin.

Versuch 16.

Bei diesem wurde anstatt des freien Hydrojodcinchonins dessen Dijodhydrat verwendet, und da dieses in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, in 50procentigem Weingeist gelöst. 40 *g* desselben = 17·3 *g* Cinchonin, gelöst in 400 cm^3 Weingeist, der 40 *g* KOH enthielt, 8 Stunden gekocht. Es war nicht alles in Lösung, und die, wie in Versuch 15 beschrieben, erhaltene Base noch jodhältig. Als letztere in 800 cm^3 50procentigem mit 300 cm^3 96procentigem Alkohol neuerdings gelöst wurde, der 110 *g* KOH enthielt, war nach 2 Stunden das Jod völlig abgespalten. Wieder wie in 15 behandelt, ergaben sich 6·5 *g* ätherunlösliches und 5 *g* Dijodhydrat = 2·67 *g* α,*i*-Cinchonin.

	Allocinchonin	α, *i*-Cinchonin
Versuch 13	43·9%	28·8%
» 14	41·5	20·7
» 15	40·3	26·3
» 16	37·5	15·4
Mittel	40·8	22·3

Beim Hydrobrom-, beziehlich Hydrochlorcinchonin waren die Mittelzahlen:

Hydrobromcinchonin	23·7	40·8
Hydrochlorcinchonin	13·3	42·8

Unverkennbar hat die Natur des Halogenatoms auf die Menge der beiden Basen Einfluss; aus dem Hydrochlorcinchonin tritt das Allocinchonin in kleinster Menge aus, das *α,i*-Cinchonin in größter, umgekehrt beim Hydrojodcinchonin das Allocinchonin in größter und das *α,i*-Cinchonin in kleinster Menge; beim Hydrobromcinchonin stellen die Zahlen sich in die Mitte.

Dass die Fehler der Methode diese Differenz nicht wesentlich beeinflussen, ist schon beim Hydrobromcinchonin erwähnt worden. Es sei noch eine hieher gehörige Beobachtung berührt.

Bei Versuch 7 (Hydrobromcinchonin) konnten aus den Mutterlaugen des *α,i*-Cinchonindijodhydrates noch weitere 0·48 *g* in verdünntem Weingeist schwerlösliche Basen abgeschieden werden. Rechnet man diese bei allen Versuchen mit Jodhydrocinchonin vernachlässigte Quantität zu der schon in Rechnung gezogenen, so steigt der Procentgehalt immer nur noch auf 29·1%, während beim Hydrojodcinchonin im Mittel 40·8 und als Minimum 37·5 gefunden wurden.

Zersetzung mit Silbernitrat.

Silbernitrat entjodet auch bei größerer Verdünnung und bei geringem Überschusse, dementsprechend wurden die Reactionsverhältnisse getroffen. Bei den meisten Versuchen war die Concentration der Base äquivalent jener bei den anderen zwei Halogenverbindungen.

Versuch 17.

10 *g* Hydrojodcinchonin = 6·96 *g* Cinchonin mit 5 cm^3 verdünnter H_2SO_4 in 150 cm^3 Weingeist von 50%, enthaltend 5 *g* $AgNO_3$ (berechnet 4·04 *g*) 5 Minuten gekocht. Mit Kochsalz wurde der Silberüberschuss, hierauf mit Ammoniak die Basen ausgefällt. In verdünntem Alkohol unlöslich, 3·5 *g*, der Ätherextract braucht 12 cm^3 Normal-HCl = 3·52 *g*, das Jodhydrat wog 2·2 *g* = 1·17 *g* Base.

Versuch 18.

Bei Darstellung des Hydrojodcinchonins sind aus Gründen, die im Laufe der Untersuchung gegenstandslos geworden sind,

Operationen in der Wärme vermieden worden. 241 *g* saures jodwasserstoffsaures Cinchonin wurde in der Kälte in 300 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure sp. G. 1·96 gelöst. Nach längerem Stehen wurde das gleiche Volum Wasser zugefügt und abgesaugt. Die Fällung, welche ein Gemenge von Trihydrojodcinchonin und den jodwasserstoffsauren Salzen von Cinchonin und *α, i*-Cinchonin ist, wurde mit etwas überschüssigem Ammoniak verrieben, abgesaugt und gewaschen, sodann mit etwas überschüssiger Salzsäure innig verrieben und abermals abgesaugt. Dabei bleiben Cinchonin und *α, i*-Cinchonin, deren saure Chlorhydrate in Wasser sehr leicht löslich sind, im Filtrat, das Hydrojodcinchonin aber, dessen saures Chlorhydrat[1] in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist, am Filter. Dieses wurde sodann zur Gewinnung des Hydrojodcinchonins abermals mit Ammoniak verrieben, filtriert, gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Es kamen 100 *g* Hydrojodcinchonin = 69·6 *g* Cinchonin und dementsprechend auch sonst die zehnfachen Mengen wie in 17 zum Versuch.

In verdünntem Alkohol unlöslich 48 *g*, *α, i*-Cinchoninjodhydrat 17 *g* = 9·07 *g*.

Versuch 19.

Hiebei wurde anstatt der Base das Trihydrojodcinchonin verwendet. 40 *g* = 17·2 *g* Cinchonin in 500 cm^3 50procentigem Alkohol gelöst und 31 *g* $AgNO_3$ zugesetzt. Nach einer Viertelstunde wurde mit Kochsalz, dann mit Kalilauge gefällt, das Filtrat von Alkohol befreit, mit Äther ausgeschüttelt und mit diesem der halbfeste Niederschlag durch Kalilauge digeriert. In Äther unlöslich 9 *g*, aus dem ätherischen Filtrat 5 *g* Dijodhydrat = 2·67 *g* *α, i*-Cinchonin.

Versuch 20.

10 *g* Trihydrojodcinchonin = 4·3 *g* Cinchonin in 130 cm^3 50procentigem Alkohol, 12 *g* $AgNO_3$.

---

[1] Lippmann und Fleissner, Ber. Ber. 24, 2829 (1891).

Unlösliches 2·86 *g*, Ätherextract 5 *cm*³ Normal-HCl = 1·47 *g* Base, Gesammtbase also 4·33 *g*. Jodhydrat = 1·52 *g* = 0·81 *g*.

Versuch 21.

34 *g* Trihydrojodcinchonin = 14·7 *g* Cinchonin. Verhältnisse analog wie in 20.

Unlöslich 9 *g*, Ätherlösung braucht 15 *cm*³ Normal-Salzsäure = 4·41 *g* Base, Summe der Basen 13·41 *g*. Jodhydrat = 4·05 *g* = 2·16 *g* *α, i*-Cinchonin.

	Allocinchonin	*α, i*-Cinchonin
Versuch 17	50·3%	16·8%
» 18	68·9	13·0
» 19	52·3	15·4
» 20	66·5	18·7
» 21	61·2	14·0
Mittel	59·8	15·6
Das Mittel der Versuche mit Ätzkali war	40·8	22·3,

so dass auch beim Hydrojodcinchonin deutlich zu sehen ist, dass die Mittel, mit welchen die Abspaltung von Jodwasserstoff erfolgen, auf das Verhältnis der beiden Basen von Einfluss sind.

Die folgenden Untersuchungen bezweckten festzustellen, ob Cinchonin, Allocinchonin und *α, i*-Cinchonin, die in erster Linie in Rücksicht stehenden Verbindungen, unter jenen Umständen, unter welchen die Halogenwasserstoffverbindungen zur Abgabe von Halogenwasserstoff gezwungen wurden, beständig sind, oder ob sie nicht schon durch Einflüsse, welche mit der Abspaltung von Halogenwasserstoff direct nichts zu thun haben, eine Umwandlung ineinander erfahren.

Solche Bedenken waren keineswegs unbegründet, da es Königs bekanntlich gelungen ist, durch Kochen von Cinchonin mit einer Lösung von Ätzkali in Amylalkohol jenes in Cinchonidin überzuführen.

Cinchonin und alkoholische Kalilauge.

9·5 *g* Cinchonin wurden in 200 *cm*³ Alkohol, der 20 *g* KOH enthielt, suspendiert und zum Kochen erhitzt. Da anfänglich

nicht alles in Lösung gieng, wurde von derselben alkoholischen Kalilösung noch 150 *cm*³ zugefügt und im ganzen 8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten waren über Nacht 7·73 *g* Cinchonin in den charakteristischen derben Krystallen angeschossen. Es wurden sodann 100 *cm*³ Alkohol abdestilliert und dem Rückstande sein gleiches Volum Wasser zugefügt. Darnach fielen 1·56 *g* aus. Diese, mit Schwefelsäure neutralisiert, lieferten kurze, derbe, glänzende Prismen vom Aussehen des Cinchoninsulfats, und dieses zersetzt eine in Alkohol schwerlösliche Base vom Schmelzpunkte 255 bis 256°. Von den ursprünglichen 9 *g* Cinchonin sind also 9·29 *g* in Substanz wiedergewonnen.

Das verdünnt alkoholische Filtrat wurde durch Eindampfen von der Hauptmenge des Alkohols befreit, dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und dieser abdestilliert. Im Rückstande hinterblieben dem Cinchonin ähnliche Krystalle und ein Öl. Dieses wurde durch Waschen mit Äther entfernt und mit $^1/_{10}$ Normal-HCl neutralisiert. Es verbrauchte 1·3 *cm*³ = 0·039 *g* Base. Die Lösung gab die dem *α, i*-Isocinchoninjodhydrat ähnlichen Krystalle nicht.

Unter Verhältnissen, welche jenen vollkommen gleichen, die bei der Zersetzung der Halogenwasserstoffcinchonine auftraten, geht daher Cinchonin in Allocinchonin oder *α, i*-Cinchonin nicht über und bleibt der überwiegenden Menge nach unverändert.

Es wurde weiterhin constatiert, dass auch Allocinchonin nicht in *α, i*-Cinchonin übergeht und auch der verkehrte Vorgang nicht eintritt.

Allocinchonin.

4·4 *g* in 200 *cm*³ einer zehnprocentigen alkoholischen Kalilauge gelöst, 8 Stunden gekocht, zur Hälfte abdestilliert und mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, schieden schwerlösliche Base ab. Filtrat verdampft und mit Äther geschüttelt, schied neuerdings Krystalle ab, die, mit den vorigen vereinigt, 4·09 *g* wogen. Schmelzpunkt 220.

Äther hinterlässt wieder Krystalle. Diese wurden mit Äther gewaschen, dieser verdunstet und neutralisiert. Nothwendig 5 *cm*³ $^1/_{10}$ Normal-HCl = 0·14 *g* Base, welche mit

Salzsäure und Jodkalium die α, *i*-Cinchoninreaction nicht erkennen ließ.

α, *i*-Isocinchonin.

17 *g* α, *i*-Cinchonindijodhydrat, enthaltend 9·08 *g* Base, wurden durch Natronlauge und Äther zersetzt. Dem Rückstande der Ätherausschüttelungen wurden 80 cm^3 einer 15procentigen alkoholischen Kalilauge zugefügt und im ganzen 6 Stunden gekocht.

Hierauf wurde unter Zusatz von Wasser der Alkohol verjagt, mit Salzsäure übersäuert und 30 *g* feingepulvertes Kaliumjodid heiß eingerührt. Es krystallisierten erhebliche Mengen des charakteristischen α, *i*-Cinchonindijodhydrates aus. Weitere wurden dadurch erhalten, dass die Mutterlaugen wieder alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherrückstände neuerdings mit Salzsäure und Jodkalium verarbeitet wurden. So wurden 6 *g* α, *i*-Cinchonin als Jodhydrat rückgewonnen. Die fehlenden 2·5 *g*, die in den ausgeätherten kalischen Lösungen sich befinden, in einer charakteristischen Form zu isolieren, gelang nicht, nur so viel steht sicher, dass das Auftreten von Allocinchonin oder von β, *i*-Cinchonin nicht zu beobachten war.

Das α, *i*-Cinchonin ist daher gegen alkoholische Kalilösung viel empfindlicher wie Cinchonin und Allocinchonin; es geht in diese zwei Basen aber nicht über.

α-Isocinchonin und Silbersalze.

Versuche, bei welchen das Hydrojodcinchonin einmal als solches, das anderemal in Form des sauren jodwasserstoffsauren Salzes $C_{19}H_{23}N_2JO, (HJ)_2$ durch Silbernitrat zerlegt worden ist, bei welch letzterem daher die dreifache Menge von Jodsilber Einfluss zu nehmen imstande war, wie bei den ersteren, hatten einen Unterschied im quantitativen Verhältnisse zwischen den in verdünntem Alkohol schwerlöslichen Basen und dem α-Isocinchonin nicht ergeben. Daraus folgert, dass Jodsilber einen katalytischen Einfluss nicht besitzt. Um festzustellen, ob Silbernitrat ihn hat, wurde eine Lösung von α-Isocinchonin, der

Silbernitrat beigemischt war, andauernd erhitzt und die Reactionsverhältnisse im allgemeinen sonst so gewählt, wie sie bei den Zerlegungen des Hydrojodcinchonins eingehalten waren.

15·5 *g* α, *i*-Cinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2$ wurden in 150 *cm*³ Weingeist von 50% heiß gelöst, 17 *g* Silbernitrat, gelöst in einer Mischung von 20 *g* Wasser und 20 *g* Alkohol, zugefügt und am Wasserbade durch 1½ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Es sei bemerkt, dass bei Zersetzung des Hydrojodcinchonins das Erhitzen nur wenige Minuten andauert. Hierauf wurde mit wenig überschüssiger Salzsäure das gelöste Silber ausgefällt, welches rund 7·6, also 1½ Molecüle für 1 Molecül Isocinchonin betrug, abfiltriert und mit Ammoniak übersättigt. Die Lösung blieb auch nach Stunden klar, enthielt also nennenswerte Mengen von in verdünntem Weingeiste schwerlöslichen Basen wie Cinchonin oder Allocinchonin nicht.

Um auch kleinere Mengen Base nicht zu übersehen, wurde der Weingeist verjagt, die Basen mit Äther ausgeschüttelt, wobei keinerlei Abscheidung eintrat und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert. Nach einigem Stehen hatten sich die großen Krystalltafeln des α-Isocinchonins in reichlicher Menge abgeschieden. Die ätherische Mutterlauge wurde in das saure Jodhydrat verwandelt, welches, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in den charakteristischen Formen des α,*i*-Cinchoninsalzes anschoss und die Mutterlaugen, vereinigt mit Ammoniak und Äther, zersetzt. Auch hiebei schied sich keinerlei schwerlösliche Base ab und der sehr geringe Ätherrückstand löste sich in wenig Tropfen verdünntem Weingeist mit Leichtigkeit. Das α-Isocinchonin bleibt demnach in heißem verdünnten Weingeist gelöst, bei Anwesenheit von Salpetersäure, Jodsilber und Silbernitrat vollständig unverändert.

Über die in verdünntem Weingeiste schwerlöslichen Basen.

Aus allen drei Halogenwasserstoffadditionsproducten erhält man, mag die Zersetzung mit Silbernitrat oder Kalilauge erfolgen, wie schon öfters erwähnt worden ist, ein in verdünntem Weingeist oder Äther sehr schwer lösliches Basengemenge, welches sehr erhebliche Mengen von Allocinchonin enthält.

Und es ist ebenfalls schon in der Einleitung erwähnt worden, dass nach dem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure zunächst das Allocinchoninsulfat, welches besonders schwer löslich ist (1:120), auskrystallisiert. Aus den Mutterlaugen erhält man bei successivem Eindampfen anfänglich krystallisierte Fractionen, dann aber einen Syrup. Die aus diesem frei gewordenen Basen lassen sich als solche durch Umkrystallisieren reinigen, oder aber dadurch, dass man mit Salzsäure neutralisiert und das Salz öfters aus Wasser umkrystallisiert. So ist aus Hydrochlorcinchonin eine Base erhalten worden, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol und durch die Löslichkeit ihres hübsch krystallisierenden, dem Cinchoninsulfat in der Krystallform übrigens ähnlichen Sulfates vom Cinchonin sowohl, wie nach den von Cordier gemachten Angaben vom »Tautocinchonin« unterschied.

Die Base löste sich bei 20° in 170 Theilen absolutem Alkohol, das Sulfat bei 20° in 50 Theilen Wasser. Neuerliches und umständliches Fractionieren durch Verwandlung in Salz, beziehlich Base und abermaliges Umkrystallisieren, endlich Kochen mit alkoholischer Kalilauge änderten an der beobachteten Löslichkeit nichts. In diesem Stadium der Untersuchung schien es, als wenn die aus den drei Halogenwasserstoffadditionsverbindungen des Cinchonins neben dem Allocinchonin entstehenden, in Alkohol schwerlöslichen Basen sich dadurch unterschieden, dass die aus Hydrojodcinchonin in Alkohol relativ am leichtesten löslich, die aus dem Hydrochlorcinchonin am schwersten löslich wäre und die aus dem Hydrobromcinchonin entstehende, das Tautocinchonin, was die Löslichkeit betrifft, in der Mitte stünde, und eine ähnliche Abstufung bestand im Schmelzpunkte, in der Krystallform des Sulfates u. dgl.

Als aber durch andere Beobachtungen Zweifel an der Individualität des Tautocinchonins aufgestiegen waren, und Herr F. Langer festgestellt hatte, dass dieses ein Gemenge sei, in welchem reichlich Cinchotin vorkommt, verlor diese Abstufung jeden Wert, und es zeigte sich auch, dass die aus dem Hydrochlorcinchonin entstehende Base reichlich Cinchotin enthält, also wie das Tautocinchonin ein Gemenge ist.

Zum zweitenmal zeigte es sich daher, dass Gemische aufstoßen können, welche bei sorgfältiger Fractionierung eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse und auch sonst constante Eigenschaften beibehalten und daher leicht zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Dass den in Wasser besonders schwerlöslichen Salzen von Hydrobrom- und Hydrochlorcinchonin die leichtlöslichen Cinchotinsalze in so erheblichen Mengen sich beimischen, ist sehr auffallend.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. II. BIS IV. HEFT.

JAHRGANG 1901. — FEBRUAR BIS APRIL.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 2. bis 4. Heftes Februar bis April 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

IV. Sitzung vom 7. Februar 1901: Übersicht 191

Lieben Ad., Über die Condensation der Aldehyde 193

Granichstädten E. und *Werner F.*, Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Lactone 218

Fränkel S. und *Langstein L.*, Über die Spaltungsproducte des Eiweißes bei der Verdauung. III. Mittheilung. Über das sogenannte Amphopepton 238

Brezina E., Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers 249

V. Sitzung vom 14. Februar 1901: Übersicht 260

VI. Sitzung vom 21. Februar 1901: Übersicht 262

VII. Sitzung vom 7. März 1901: Übersicht 265

Herzog R. O. und *Leiser R.*, Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze von Oxysäuren. (Vorläufige Mittheilung) . . . 267

VIII. Sitzung vom 14. März 1901: Übersicht 271

IX. Sitzung vom 21. März 1901: Übersicht 272

Kirpal A., Das Betaïn der Chinolinsäure. (Mit 1 Textfigur) . . . 274

Skraup Zd. H. und *Kremann R.*, Über Acetochlorglucose, -Galactose und -Milchzucker 288

Cohn P., Über neue Diphenylaminderivate 298

X. Sitzung vom 25. April 1901: Übersicht 313

Meyer H., Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren. (Mit 1 Textfigur) . 316

Löwy V. und *Winterstein F.*, Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd 344

Koch H. und *Zerner Th.*, Über die Condensation von Propion- und Formaldehyd 361

Friedjung E. und *Moßler G.*, Über Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin 378

Cohn P., Über die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol. (Mit 1 Textfigur) 391

Kaufler F. und *Pomeranz C.*, Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper 411

Preis des ganzen Heftes: 3 K 30 h = 3 Mk. 30 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1901.

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt folgende eingesendete Arbeiten vor:

I. Von Herrn Roman König, Schiffscapitän der Süddeutschen Donau-Dampfschiffahrtsgesellschaft in Budapest: »Kritik der Propulsionslehren und der Schiffsschraube. Ein neuer Propeller«;

II. von Herrn Ingenieur Sieg. Wellisch in Neustift bei Scheibbs (Niederösterreich): »Der dynamische Mittelpunkt der Welt«.

Das c. M. Herr k. und k. Oberst A. v. Obermayer legt eine Abhandlung vor mit dem Titel: »Ein Satz über den schiefen Wurf im luftleeren Raume.«

Ferner überreicht derselbe eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Veränderlichkeit der täglichen Barometeroscillation auf dem Hohen Sonnblick im Laufe des Jahres.«

Herr Adolf Hnatek überreicht eine Arbeit unter dem Titel: »Definitive Bahnbestimmung des Kometen 1898 V (Giacobini)«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

I. »Über die Condensation der Aldehyde«, von Herrn Ad. Lieben.

II. »Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, auf Oxyde und Lactone«, von den Herren E. Granichstädten und F. Werner.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium: »Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers« von Herrn E. Brezina.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt vor den »Bericht über die Erdbebenbeobachtungen in Lemberg«, eingesendet von Herrn Prof. Dr. Láska.

Derselbe legt ferner eine Arbeit des Herrn Dr. H. Mache vor: »Eine Beziehung zwischen der specifischen Wärme einer Flüssigkeit und der ihres Dampfes«.

Herr Dr. Sigmund Fränkel legt eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Leo Langstein im chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Hofrathes A. Lieben in Wien ausgeführte Arbeit vor, welche den Titel führt: »Über die Spaltungsproducte des Eiweißes bei der Verdauung (III. Mittheilung). Über das sogenannte Amphopepton«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bauer A., Dr., Johann Natterer. 1821 bis 1900. Wien, 1901. 8°.

Ministère de l'Instruction et des Beaux-Arts, Carte photographique du Ciel. Zone +1, 6 feuilles. — Zone 3, 24 feuilles. — Zone +4, 1 feuille. — Zone +5, 25 feuilles. — Zone +7, 5 feuilles. — Zone 9, 10 feuilles. — Zone +22, 6 feuilles. — Zone 24, 18 feuilles. Paris, Groß 4°.

Sternwarte zu Leiden, Verslag van den Staat der Sterrenwacht te Leiden van 15. September 1896 tot 19. September 1898.

— — van 20. September 1898 tot 17. September 1900. Leiden. 8°.

Über die Condensation der Aldehyde

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Regel, nach der sich die Condensation zu ungesättigten Aldehyden oder zu Aldolen vollzieht.

Aus einer Reihe von Arbeiten, die ich gemeinsam mit S. Zeisel vor längerer Zeit ausgeführt habe, haben wir den Schluss abgeleitet, dass die Condensation von zwei Molecülen Aldehyd (mögen die zwei Molecüle demselben Aldehyd oder zwei verschiedenen Aldehyden angehören) zu einem Molecüle ungesättigten Aldehydes sich stets in der Weise vollzieht, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmolecüls sich mit dem Wasserstoff der an CHO des anderen Aldehydmolecüls gebundenen CH_2-Gruppe als Wasser abspaltet und die beiden Reste sich zu einem Molecüle ungesättigten Aldehydes vereinen.[1] Der Nachweis wurde, abgesehen von der Bildung des Crotonaldehydes, der zu solchem Nachweise nicht geeignet ist, insbesondere an der Bildung des Methyläthylacroleïns aus Propionaldehyd und des Tiglinaldehydes aus Acet- und Propionaldehyd erbracht. Wir stellten damals folgenden Reactionsverlauf fest:

$$CH_3.CH_2.CH\overline{O}$$
$$+ \quad CH_3.C\underline{H_2}.CHO = CH_3.CH_2CH:C(CH_3).CHO + H_2O$$

Propionaldehyd — Methyläthylacroleïn.

[1] Monatshefte für Chemie, 4, S. 11.

$$CH_3 . CHO + CH_3 . CH_2 . CHO = CH_3CH : C(CH_3) . CHO + H_2O$$

Acet- und Propionaldehyd Tiglinaldehyd

$$CH_3CHO + CH_2Cl . CHO = CH_3CH : CCl . CHO + H_2O$$

Acet- und Monochloraldehyd Monochlorcrotonaldehyd.

Es ist wohl naheliegend, diese Gesetzmäßigkeit auch auf die Bildung der Aldole aus zwei Aldehydmolecülen auszudehnen, umsomehr als die schon von Wurtz ausgesprochene Vermuthung, dass die Aldolbildung der Bildung der ungesättigten Aldehyde vorhergeht, durch die zahlreichen, in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen Bestätigung gefunden hat. Die Regel, nach der die Bildung der Aldole erfolgt, lässt sich so ausdrücken, dass von zwei in Reaction tretenden Aldehydmolecülen das eine Molecül jenes H, das bisher an das der Aldehydkette benachbarte C gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des anderen Molecüls abgibt und dadurch dieses O in OH überführt, während die dabei frei werdenden Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig sättigen.

Die für die Condensation der Aldehyde zu ungesättigten Aldehyden oder zu Aldolen erkannte Gesetzmäßigkeit hat sich in allen den Fällen, in denen sie überhaupt anwendbar ist,[1] ausnahmslos bewährt, gilt aber auch darüber hinaus für alle ähnlich constituierten Körper, wie Ketone, Ketonsäureester etc. Auch für die Condensation von Aldehyden mit Nitroparaffinen scheint sie zu gelten, indem die Nitrogruppe die Stelle einer Aldehydkette vertritt.

Die Aldehyde, für welche die dargelegte Condensationsregel nicht gilt, wie Formaldehyd, Benzaldehyd etc., für deren Condensation untereinander nach anderen Regeln gesucht werden muss, sind gleichwohl fähig, sich mit Aldehyden, für

[1] Nicht anwendbar ist sie, wenn die Aldehydkette nicht an C gebunden ist (Formaldehyd), oder wenn das an die Aldehydkette gebundene C nicht an Wasserstoff gebunden ist (Benzaldehyd, Furfuraldehyd, Trimethylacetaldehyd etc.).

welche das Gesetz gilt und die daher CH, CH_2 oder CH_3 gebunden an CHO enthalten, im Sinne des entwickelten Gesetzes zu Aldolen oder ungesättigten Aldehyden zu condensieren, jedoch mit der Einschränkung, dass sie sich nur durch ihren Aldehydsauerstoff, der in Hydroxylsauerstoff übergeht (Aldolcondensation) oder sich als Wasser abspaltet (Bildung ungesättigter Aldehyde) an der Reaction betheiligen, während das andere Aldehydmolecül von seinem an α-C gebundenen Wasserstoff 1 H oder 2 H, oder unter Umständen 3 H abgibt, z. B.:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2.CH.CHO} = \underset{\text{Formisobutyraldol}}{CH_2OH.C(CH_3)_2.CHO}$$ [1]

$$\underset{\text{Furfuraldehyd}}{C_4H_3O.CHO} + \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2.CH.CHO} =$$
$$= \underset{\text{Furfurisobutyraldol}}{C_4H_3O.CHOH.C(CH_3)_2.CHO}$$ [2]

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Propionaldehyd}}{CH_3.CH_2.CHO} = \underset{\text{Benzpropionaldol}}{C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).CHO}$$ [3]

$$\underset{o\text{-Äthoxylbenzaldehyd}}{C_2H_5O.C_6H_4.CHO} + \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2.CH.CHO} =$$
$$= \underset{\text{Äthoxylbenzisobutyraldol}}{C_2H_5O.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CHO}$$ [4]

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} = \underset{\text{Zimmtaldehyd.}}{C_6H_5.CH:CH.CHO} + H_2O$$ [5]

Wenn das an die Aldehydkette geknüpfte C an zwei oder drei Wasserstoffatome gebunden ist, so kann der Fall eintreten, dass diese Wasserstoffatome sämmtlich an ebenso viele Molecüle des durch seinen Sauerstoff an der Reaction betheiligten Aldehydes herantreten, um ein Aldol zu bilden. Nach Versuchen, die noch nicht veröffentlicht sind, kommt dies namentlich bei der Condensation von Formaldehyd mit anderen Aldehyden

[1] Wessely, Monatshefte für Chemie, 21, S. 216.
[2] Lindauer, Monatshefte für Chemie, 21, S. 72.
[3] Hackhofer, daselbst, 22, S. 95.
[4] Herzog und Kruh, daselbst, 21, S. 1095.
[5] Chiozza, A., 97, p. 350.

vor, z. B.: $2\,CH_2O + CH_3.CH_2.CHO = CH_3.C(CH_2OH)_2.CHO$. Dies Verhalten steht übrigens durchaus nicht in Widerspruch mit der dargelegten Condensationsregel. Dass bei den von Tollens und seinen Schülern ausgeführten Condensationen von Formaldehyd mit anderen Aldehyden niemals Aldole, sondern immer nur Alkohole erhalten wurden, hat nicht in der Unfähigkeit des Formaldehyds zu Aldolcondensationen seinen Grund, sondern liegt nur an den von Tollens angewandten condensierenden Agentien.

Die oben gemachte Unterscheidung zwischen der Rolle, welche die zwei verschiedenen Aldehyden angehörenden Molecüle bei der Condensation spielen, insofern das eine sich durch den Aldehydsauerstoff, das andere durch den an α-C gebundenen Wasserstoff an der Reaction betheiligt, hat nicht nur für den oben betrachteten Fall, wo der eine Aldehyd keinen an α-C gebundenen Wasserstoff enthält, sondern auch in allen anderen Fällen Bedeutung, nur ist, wenn beide Aldehyde Wasserstoff an α-C gebunden enthalten, die Frage, welcher Aldehyd durch seinen Sauerstoff, welcher durch seinen Wasserstoff an der Reaction theilnimmt, schwieriger zu beantworten. So kann z. B. die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd zu Aldol im Sinne der einen oder anderen der folgenden zwei Gleichungen verlaufen:

$$CH_3.CHO + CH_3.CH_2.CHO = CH_3.CHOH.CH(CH_3).CHO$$

oder

$$CH_3.CHO + CH_3.CH_2.CHO = CH_3.CH_2.CHOH.CH_2.CHO.$$

Die Eigenschaften des entstandenen Aldoles und insbesondere die Bildung des Tiglinaldehydes aus dem Aldol durch Abspaltung von Wasser zeigen, dass die erste Gleichung den Reactionsverlauf richtig ausdrückt.[1]

Im allgemeinen scheint die Regel zu gelten, dass eine an CHO gebundene CH-Gruppe leichter ihren Wasserstoff an den Aldehydsauerstoff des anderen Molecüles abgibt als eine CH_2-Gruppe, und diese leichter als eine CH_3-Gruppe, doch ist

[1] Schmalzhofer, Monatshefte für Chemie, 21, S. 671.

eine Ausnahme von dieser meist zutreffenden Regel bei der Condensation von Isobutyr- mit Propionaldehyd beobachtet worden, indem nach M. Kohn dabei $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH(CH_3).CHO$ entsteht, also in diesem Falle der Isobutyraldehyd sich durch seinen Sauerstoff und der Propionaldehyd durch seinen Wasserstoff an der Reaction betheiligt.

Die condensierenden Agentien.

Obgleich Condensation von Aldehyden auch durch Säuren bewirkt werden kann und ich in einigen Fällen mich der Salzsäure bedient habe, deren Anwendung bekanntlich Wurtz zur Entdeckung des ersten Aldols, des Acetaldols geführt hat, habe ich doch bei den Untersuchungen, die insbesondere im Laufe der letzten Jahre in meinem Laboratorium über Condensation von Aldehyden ausgeführt worden sind, vorzugsweise alkalisch reagierende Agentien in Anwendung gebracht, und zwar wässerige Lösungen von Alkalisalzen organischer Säuren (meist Natriumacetat), von Alkalibicarbonat oder Carbonat, endlich wässerige oder alkoholische Lösungen von kaustischen Alkalien.

Die Wirkung dieser Agentien ist wesentlich gleicher Art, aber in der Stärke verschieden. Natriumacetat wirkt am schwächsten condensierend, die kaustischen Alkalien (denen übrigens gewissen Aldehyden gegenüber eine noch zu besprechende besondere Art der Wirkung zukommt) am stärksten.

Niedrige Temperatur schwächt die condensierende Wirkung ab oder verhindert sie, höhere Temperatur steigert sie. Man kann daher in vielen Fällen durch Natriumacetat in der Wärme dieselben Condensationsproducte erhalten wie durch kaustische Alkalien bei gewöhnlicher oder bei noch niedrigerer Temperatur. Alkoholische Kalilösung wirkt, besonders auf Aldehyde, die mit Wasser nicht mischbar sind, stärker ein als wässerige Lösung.

Bei Aldehyden, die Wasserstoff gebunden an α-C enthalten und daher untereinander eher vergleichbar sind, nimmt im allgemeinen die Empfänglichkeit für Condensation mit steigendem Moleculargewicht ab.



Das erste Product condensierender Einwirkung sind die Aldole, natürlich nur dann, wenn die Möglichkeit ihrer Bildung gegeben ist, d. h. wenn von den zwei in Reaction tretenden Aldehydmolecülen wenigstens eines Wasserstoff gebunden an α-C enthält. Die Aldolbildung erfolgt durch Natriumacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam, rascher bei etwa 40 bis 50°; sie kann auch durch verdünnte wässerige oder alkoholische Kalilösung erzielt werden, aber nur bei Temperaturen zwischen —10° und etwa +15° (je nach der Natur des Aldehydes), während bei höherer Temperatur die Einwirkung weiter geht. Am geeignetsten zur Bildung von Aldol hat sich die Lösung von Kaliumcarbonat oder in manchen Fällen von dem schwächer wirkenden Kaliumbicarbonat erwiesen, die man bei Temperaturen etwa zwischen 8 und 15° einwirken lässt.

Das zweite Product der Condensation sind die ungesättigten Aldehyde, deren Bildung freilich nur dann möglich ist, wenn von den zwei aufeinander reagierenden Aldehydmolecülen wenigstens eines die CH_2- oder CH_3-Gruppe gebunden an die Aldehydkette enthält. Ihrer Bildung geht wahrscheinlich in allen Fällen die Bildung des entsprechenden Aldoles voraus, aus dem sie durch Wasserabspaltung hervorgehen. Sie entstehen durch Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Aldehyde bei Temperaturen etwa zwischen 90 und 150° (die anzuwendende Temperatur hängt von der Natur der zu condensierenden Aldehyde ab und beträgt z. B. bei Acetaldehyd etwa 97°, bei Isovaleraldehyd etwa 140°), durch länger dauernde Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur, durch verdünnte Alkalilösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Wirkung von Säuren oder sauren Salzen auf Aldole oder Aldehyde, endlich durch bloßes Erhitzen von Aldolen entstehen.

Erhöht man die Temperatur, bei der die genannten condensierenden Agentien zur Wirkung kommen, oder die Concentration und Menge der letzteren, endlich die Dauer der Einwirkung, so entstehen noch höhere Condensationsproducte, die aber bisher noch wenig untersucht sind. Nur eines derselben,

das viel Interesse bietet, mag hier erwähnt sein, nämlich der von Brauchbar und L. Kohn erhaltene isobuttersaure Ester des Octoglycols $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2O.CO.CH(CH_3)_2$, der aus Isobutyraldehyd durch Einwirkung von Natriumacetatlösung bei 180°[1] oder auch von wenig alkoholischem Kali oder Natron bei gewöhnlicher Temperatur[2] entsteht und an dessen Bildung drei Molecüle Isobutyraldehyd sich betheiligen.

Festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, festes Ätzkali oder Ätznatron wirken ähnlich condensierend wie ihre Lösungen, nur ist mit Anwendung der letzteren die Condensation leichter zu regulieren.

Den großen Unterschied, den Michael und Kopp[3] zwischen der condensierenden Wirkung auf Acetaldehyd von Kaliumverbindungen einerseits und Natriumverbindungen anderseits beobachtet haben, als ob lediglich nur die ersteren aldolbildend wirken würden, haben die in meinem Laboratorium angestellten Versuche nicht bestätigt. Die Kaliumverbindungen wirken allerdings energischer und rascher ein als die entsprechenden Natriumverbindungen, aber der Unterschied ist doch nur ein gradweiser und nicht von der Art, als ob der Reactionsverlauf im einen Falle ein wesentlich anderer wäre als im anderen.

Wie schon oben erwähnt wurde, üben kaustische Alkalien gewissen Aldehyden gegenüber eine besondere Art der Wirkung aus, die von der Wirkung der schwächer condensierenden, alkalisch reagierenden Salzlösungen (wenigstens scheinbar) nicht nur gradweise, sondern specifisch verschieden ist. Lässt man sie z. B. auf Isobutyraldehyd einwirken, so erhält man bei niederer Temperatur das Aldol, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur das dem Aldol entsprechende Glycol neben Isobuttersäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\,C_4H_8O + KOH = C_8H_{18}O_2 + KC_4H_7O_2.$$

Auch Isobutyraldol gibt mit Alkalien dieselben Producte.

Endlich geben Gemenge von zwei Molecülen Isobutyraldehyd mit einem Molecüle eines anderen Aldehydes (Form-,

[1] Monatshefte für Chemie, 19, S. 31.

[2] Monatshefte für Chemie, 19, 361 (Franke und Kohn).

[3] American Chem. Journal, 5, S. 182.

Acet-, Isovaler-, Furfur-, Benz-, *o*-Nitrobenz-, *o*-Äthoxylbenzaldehyd, aber nicht Propionaldehyd) mit Alkalien Isobuttersäure und zugleich das dem erst entstehenden Mischaldol entsprechende Glycol.

Diese auf den ersten Blick etwas befremdende Reaction, die dem Isobutyraldehyd eine Sonderstellung unter den Aldehyden zu geben scheint, ist, wie eine eingehendere Betrachtung zeigt, analog der längst bekannten, von Cannizzaro beobachteten Spaltung des Benzaldehydes unter dem Einflusse von Alkalien in Benzylalkohol und Benzoesäure. Dass beim Benzaldehyd, der einer Umwandlung durch Alkalien in Aldol oder ungesättigten Aldehyd nicht fähig ist, ein einwertiger Alkohol, beim Isobutyraldehyd dagegen ein zweiwertiger Alkohol entsteht, stört die Analogie der Reaction in keiner Weise, denn es ist ja nicht eigentlich der Isobutyraldehyd, sondern das daraus zunächst hervorgehende Aldol, also ein Oxyaldehyd, der die Spaltung erleidet und naturgemäß einen Oxyalkohol, d. h. ein Glycol liefert. Eher könnte man einen Mangel an Analogie in dem Umstande finden, dass, während Benzaldehyd bei der Behandlung mit Kali neben Benzylalkohol Benzoesäure liefert, das Isobutyraldol neben dem entsprechenden Glycol nicht die dem Aldol und Glycol entsprechende Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, sondern Isobuttersäure gibt. Diese Thatsache ist allerdings auffallend und wird auch nicht bei allen derartigen Spaltungen, welche vom Isobutyraldehyd abgeleitete Aldole erleiden, beobachtet, z. B. erleidet das aus Isobutyr- und Formaldehyd erhaltene Aldol[1] die Spaltung in völlig analoger Weise wie der Benzaldehyd:

$$2\,CH_2OH.C(CH_3)_2.CHO + KOH =$$
$$= CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2OH + CH_2OH.C(CH_3)_2.COOK$$

$$2\,C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.CH_2OH + C_6H_5.COOK.$$

Wenn bei der Kalispaltung des Isobutyraldols statt der zu erwartenden Oxysäure Isobuttersäure auftritt, so kann dies entweder in dem außerordentlich leichten Übergange des

[1] Wessely, Monatshefte für Chemie (1900), 21, S. 216 und 22, S. 66.

Isobutyraldols in Isobutyraldehyd seinen Grund haben, oder vielleicht in leichter Spaltbarkeit der zuerst ephemer entstehenden Oxysäure in Isobuttersäure und Isobutyraldehyd, der neuer Condensation unterliegt. Im ersten Falle würde das Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldol und Isobutyraldehyd zur Wirkung kommen:

$$(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO + (CH_3)_2.CH.CHO + KOH =$$
$$= (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH + (CH_3)_2.CH.COOK.$$

Im zweiten Falle, wenn man die ephemere Entstehung von Oxysäure annimmt, könnte die Reaction im Sinne der Gleichungen verlaufen:

$$2[(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO] + KOH =$$
$$= (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH +$$
$$+ (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.COOK$$
$$(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.COOK =$$
$$= (CH_3)_2.CH.CHO + CH(CH_3)_2.COOK.$$

Versuche, die im Gange sind, werden vielleicht die Frage entscheiden.

Was den Mechanismus der durch Alkalien bewirkten Spaltungsreaction betrifft, so bieten sich zwei Arten der Erklärung dar. Entweder es entsteht unter dem Einflusse des Alkalis zunächst ein Ester (benzoesaurer Benzylester beim Benzaldehyd, monoisobuttersaures Octoglycol beim Isobutyraldol, propan-(2-dimethyl)-3-olsaures Propan-(2-dimethyl-)-1,3-diol beim Formisobutyraldol, z. B.:

$$2\,C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH_2.O.CO.C_6H_5$$
$$2\,CH_2OH.C(CH_3)_2.CHO =$$
$$= CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2.O.CO.C(CH_3)_2.CH_2OH,$$

welcher Ester dann der Verseifung unterliegt, oder das Alkali wirkt auf den Aldehyd so ein, dass ein Alkalisalz der entsprechenden Säure entsteht, indem OK an Stelle von H in die Aldehydkette eintritt, während die dabei frei werdenden H_2 ein anderes Aldehydmolecül in Alkohol, respective Oxyalkohol überführen:

$$\begin{cases} C_6H_5.CHO+KOH = C_6H_5.COOK+H_2 \\ C_6H_5.CHO+H_2 = C_6H_5.CH_2OH \end{cases}$$

$$\begin{cases} (CH_3)_2.CH.CHO+KOH = (CH_3)_2.CH.COOK+H_2 \\ (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO+H_2 = \\ \qquad = (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH \end{cases}$$

$$\begin{cases} CH_2.OH.C(CH_3)_2.CHO+KOH = \\ \qquad = CH_2OH.C(CH_3)_2.COOK+H_2 \\ CH_2.OH.C(CH_3)_2.CHO+H_2 = CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2OH. \end{cases}$$

Für die erste Erklärungsart, die ich für die wahrscheinlichere halte, spricht der Umstand, dass der isobuttersaure Octoglycolester aus Isobutyraldehyd nicht nur durch Natriumacetatlösung bei 180°, sondern, nach Franke und L. Kohn,[1] auch durch Einwirkung von wenig alkoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden kann; bei Anwendung von mehr Natron wird nicht mehr der Ester, sondern nur Octoglycol und Isobuttersäure erhalten. Ob ein solcher Ester auch in allen anderen analogen Fällen sich bildet, bedarf noch des Nachweises.

Zugunsten der zweiten Erklärungsart kann vielleicht die alte Beobachtung von Dumas und Stas[2] angeführt werden, dass Acetaldehyd, als Dampf über erhitztem Kalikalk geleitet, Wasserstoff entwickelt und essigsaures Kali bildet.[3]

---

[1] Monatshefte für Chemie, 19, S. 361.

[2] Ann. de Chimie et de Phys. [2], 73. S. 151.

[3] Die oben und im folgenden Capitel über die durch Kali bewirkte Spaltung gewisser Aldehyde und Aldole in Säuren und Alkohole oder Glycole entwickelten Ansichten, die ich übrigens schon gelegentlich eines auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899 gehaltenen Vortrages kurz dargelegt habe, hat kürzlich Franke, Monatshefte für Chemie, 21, S. 1122 im Anschlusse an seine Arbeit über Brom- und Oxyisobutyraldehyd gleichfalls ausgesprochen. Ich würde infolge dieses Umstandes darauf verzichtet haben, sie hier zur Sprache zu bringen, wenn nicht meine obige Darlegung über Condensation von Aldehyden dadurch lückenhaft geworden wäre. Auch wollte ich der Ansicht Ausdruck geben, dass die Spaltung nach meiner Auffassung eine allgemeine Reaction der Aldehyde ist, die aber bei vielen Aldehyden nicht in Erscheinung tritt, weil bei ihnen andere Reactionen begünstigter sind und sich rascher vollziehen, ähnlich etwa wie eine mit Salzen und geeigneten stickstoffhaltigen Substanzen versehene Zuckerlösung unter dem Einflusse verschiedener

Eintheilung der Aldehyde in drei Gruppen.

Die vorstehende Darlegung lässt erkennen, dass das Verhalten der Aldehyde bei der Condensation wesentlich davon abhängt, ob das C, welches unmittelbar an die Aldehydkette CHO gebunden ist, mit H_2 (oder H_3), oder mit H, oder endlich gar nicht mit Wasserstoff in Verbindung steht.

I. Die erste Gruppe von Aldehyden, welche CH_2 oder CH_3 an CHO gekettet enthält, gibt als erstes Product der Condensation Aldole, welche aus der Vereinigung zweier Molecüle, sei es desselben Aldehydes, sei es zweier verschiedener Aldehyde hervorgehen. Im letzteren Falle kann das zweite in Reaction tretende Aldehydmolecül sowohl der ersten, als auch der zweiten oder dritten Gruppe von Aldehyden angehören, ohne dass die Aldolbildung gehindert wird.

Als zweites Product der Condensation (d. h. bei energischerer Einwirkung der condensierenden Agentien) treten ungesättigte Aldehyde auf, wie Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methyläthylacroleïn etc., indem von dem erst entstehenden Aldol das (von der Aldehydkette als 1 gerechnet) in Stellung 2 befindliche H sich mit dem in Stellung 3 befindlichen Hydroxyl als Wasser abspaltet. Damit diese Reaction möglich ist, muss also in dem Aldol 1 H an Stelle 2 stehen. Dieser Bedingung wird nicht nur bei der Condensation von Aldehyden der ersten Gruppe untereinander, sondern auch bei der Condensation von Aldehyden der ersten mit denen der dritten Gruppe genügt, und werden ungesättigte Aldehyde, wie Zimmtaldehyd (aus Benz- und Acetaldehyd), Methylzimmtaldehyd (aus Benz- und Propionaldehyd) erhalten. Dagegen bei Condensationen von Aldehyden der ersten mit denen der zweiten Gruppe wird der Bedingung, dass das erst entstehende Aldol an Stelle 2 noch ein H enthalte, nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Condensation von Propion- mit Isobutyraldehyd genügt, und in diesem Falle wird auch ein ungesättigter Aldehyd

---

Gährungserreger verschiedener Gährungen fähig ist, aber wenn mehrere zugleich einwirken, lediglich nur die begünstigste Gährung erleiden wird, während die anderen, gleichfalls möglichen Gährungen sich nur in geringem Maße nebenher vollziehen.



entstehen können. Vollzieht sich dagegen die Condensation in der Weise, dass das entstehende Aldol an Stelle 2 kein H enthält, z. B. zwischen Isovaler- und Isobutyraldehyd zu $(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$, so kann kein ungesättigter Aldehyd mehr sich bilden.

II. Die zweite Gruppe von Aldehyden enthält CH gebunden an die Aldehydkette und ist dadurch charakterisiert, dass sie unter dem Einflusse condensierender Agentien wohl Aldole, aber nicht ungesättigte Aldehyde bilden kann. Von Aldehyden dieser Gruppe ist bisher nur der Isobutyraldehyd Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen. Da sein Aldol $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$ keinen Wasserstoff gebunden an das in Stelle 2 befindliche C enthält, so kann auch eine Abspaltung dieses Wasserstoffes mit dem an Stelle 3 vorhandenen Hydroxyl als Wasser nicht stattfinden. Man könnte freilich es für möglich halten, dass unter Umständen, z. B. unter dem Einflusse der condensierenden Agentien, das Hydroxyl aus Stelle 3 mit dem H aus Stelle 4 sich als Wasser abspalte, und dass auf diese Weise ein ungesättigter Aldehyd $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_2.CHO$ sich bilden könne. Aber die Erfahrung spricht gegen eine solche Annahme. Zwar liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor, die sich auf einen bei circa 150° siedenden, durch Condensation des Isobutyraldehyds erhaltenen Körper beziehen, dem bald die Formel $C_{12}H_{22}O_2$, bald $C_8H_{14}O$ beigelegt wird, aber von den meisten dieser Angaben haben Franke und L. Kohn[1] bereits dargethan, dass sie auf die Condensationsproducte eines unreinen, stark acetonhältigen Isobutyraldehydes sich beziehen und für die Derivate des reinen Isobutyraldehydes keine Geltung haben. Auch Fosseks Angabe[2] über einen ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$, dem man die obige Constitution beilegen könnte, stammt aus einer Zeit, in der er den Isobutyraldehyd noch nicht durch die Überführung in das krystallinische Polymere zu reinigen gelernt hatte, und muss ich daher diese Angabe so lange für unsicher halten, als sie nicht durch neue, mit

[1] Monatshefte für Chemie, 19, S. 354.
[2] Idem., 2, S. 614.

ganz reinem Isobutyraldehyd durchgeführte Versuche unzweifelhafte Bestätigung gefunden hat.

Derzeit ist mir kein sicher festgestellter Fall bekannt, in dem sich aus einem Aldol unter dem Einflusse von condensierenden Agentien das in Stelle 3 befindliche Hydroxyl anders als mit einem H in Stelle 2 abgespalten hätte.

Von der Condensation eines Aldehydmolecüls der zweiten Gruppe mit einem Aldehydmolecül der ersten Gruppe ist bereits bei den Betrachtungen über die Aldehyde der ersten Gruppe die Rede gewesen und wurde erwähnt, dass ein so beschaffenes Aldol je nach Verlauf der Condensation, d. h. je nachdem sein an Stelle 2 befindliches C noch an Wasserstoff oder nur an Kohlenstoff gebunden ist, einen ungesättigten Aldehyd im ersten Falle zu liefern, im zweiten nicht zu liefern vermag.

Condensiert sich ein Aldehydmolecül der zweiten mit einem der dritten Gruppe, so kann wohl ein Aldol, aber niemals ein ungesättigter Aldehyd sich bilden, weil ein derartiges Aldol kein H gebunden an in Stelle 2 befindliches C enthält.

III. Die dritte Gruppe umfasst Aldehyde, in welchen CHO weder an CH, noch CH_2 oder CH_3 gebunden ist, und auf welche daher die eingangs aufgestellten Condensationsregeln nicht anwendbar sind. Meist ist das an CHO gebundene C ausschließlich an Kohlenstoff gebunden, wie in Benz-, Salicyl-, Furfuraldehyd, oder im Isobutyraldol, Formisobutyraldol etc., doch gehört auch der α-Oxyisobutyraldehyd,[1] in welchem das an CHO geknüpfte C an $(CH_3)_2$ und (OH) gebunden ist, hierher, und endlich kann man dieser Gruppe auch den Formaldehyd anschließen, der mit den übrigen Aldehyden dieser Gruppe nicht nur die negative Eigenschaft gemein hat, dass sein CHO nicht an CH, CH_2 oder CH_3 geknüpft ist, sondern mit ihnen auch im Verhalten gegen condensierende Agentien und gegen Aldehyde der ersten und zweiten Gruppe vielfache Übereinstimmung zeigt.

Die Aldehyde dieser Gruppe geben unter den Umständen, unter denen Aldehyde der ersten Gruppe Aldole und ungesättigte Aldehyde geben, weder Aldole, noch ungesättigte

[1] Franke, Monatshefte für Chemie, 21, S. 1122.

Aldehyde, was aus ihrer Constitution erklärlich ist. Wohl aber können sie mit Aldehyden der ersten oder zweiten Gruppe zu Aldolen, mit denen der ersten Gruppe zu ungesättigten Aldehyden[1] sich condensieren, wobei sie stets nur durch ihren Aldehydsauerstoff an der Condensation sich betheiligen.

Charakteristisch für die Aldehyde der dritten Gruppe ist ihr Verhalten zu alkoholischer oder auch wässeriger Alkalilösung, wodurch in der im Capitel »Die condensierenden Agentien« schon besprochenen Weise eine Umwandlung in den isomeren Säureester, respective in Alkohol und Säure erfolgt. Am längsten bekannt ist die Spaltung des Benzaldehyds durch Alkali in Benzoesäure und Benzaldehyd (Cannizzaro). Dieselbe Spaltung erleidet Furfuraldehyd in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol, Formisobutyraldol in Propan-3-ol-(2-dimethyl-)säure und Propan-(2-dimethyl)-1,3-diol u. s. f.

Dass in einigen Fällen einwertige, in anderen zweiwertige oder selbst noch höherwertiger Alkohole neben Säure aus der Reaction hervorgehen, thut der Gleichartigkeit der Reaction, wie schon früher erörtert wurde, keinen Eintrag. Auch Formaldehyd gibt mit Kali Ameisensäure und Methylalkohol und stimmt in dieser Hinsicht mit den übrigen Aldehyden dieser Gruppe überein.

Es schien mir von Interesse, den Verlauf dieser Reaction in einigen Fällen quantitativ zu verfolgen.

Formaldehyd. Von einer wässerigen Formaldehydlösung, welche 27·5 *g* Formaldehyd in 100 cm^3 enthielt, wurde in vier Fläschchen à 10 cm^3 Fassungsraum je 1 cm^2 eingetragen und je 5 cm^3 titrierter Kalilauge à 10·07 % KOH (äquivalent 26·37 cm^3 meiner titrierten Salzsäure) zugefügt, die Fläschchen verkorkt und übersiegelt.

Fläschchen *a* wurde nach elftägigem Stehen bei circa 10° Temperatur geöffnet. Der Inhalt war farblos und sah ganz unverändert aus, nur der Geruch war ein anderer geworden. Zur Titration waren jetzt 14·07 cm^3 titr. Salzsäure erforderlich.

[1] Dass Formaldehyd sich mit Aldehyden der ersten oder zweiten Gruppe nicht nur zu Alkoholen, wie Tollens zuerst gezeigt hat, sondern auch zu Aldolen condensieren kann, ist sicher festgestellt; ob die Condensation auch zu ungesättigten Aldehyden führen kann, ist für Formaldehyd bisher nicht erwiesen.

Somit ist so viel Kali als 26·37—14·07, d. i. 12·3 *cm*³ Salzsäure entspricht, d. h. 0·2349 *g* KOH durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Kali, d. h. durch die entstandene Ameisensäure, neutralisiert worden.

Fläschchen *b* blieb 12 Tage bei 10°, dann 17 Tage bei circa 15° und eine Stunde bei 30 bis 40° (im Wasserbade) stehen. Geöffnet. Die farblose Flüssigkeit erforderte bei der Titration 13 *cm*³ Salzsäure. Somit sind durch entstandene Ameisensäure, äquivalent 26·37—13 = 13·37 *cm*³ titr. Salzsäure, 0·2553 *g* KOH neutralisiert worden.

Fläschchen *c* blieb 12 Tage bei circa 10°, dann 45 Tage bei 15°, endlich 3³/₄ Stunden bei 50 bis 60° (im Wasserbade) stehen. Bei der Titration erfordert 12·76 *cm*³ titr. Salzsäure. Die entstandene Ameisensäure ist daher äquivalent 26·37—12·76 = 13·61 *cm*³ titr. Salzsäure und hat 0·26 *g* KOH im Laufe der Zeit neutralisiert.

Fläschchen *d* blieb bei 8 bis 10° durch 57 Tage stehen. Bei der Titration wurden 13·07 *cm*³ titr. Salzsäure erfordert. Die Menge der entstandenen Ameisensäure ist daher äquivalent 26·37—13·07, d. i. 13·3 *cm*³ Salzsäure und hat 0·25403 *g* KOH neutralisiert.

Im Sinne der Gleichung:

$$2\,CH_2O + KOH = HCOOK + CH_3OH$$

sollten aus 0·275 *g* Formaldehyd 0·2108 *g* Ameisensäure entstehen, welche 0·2565 *g* KOH neutralisieren.

Erhalten wurden:

a) 0·1925 *g* Ameisensäure (äquivalent 0·2349 *g* KOH), d. i. 91·32% der theoretischen Menge.

b) 0·2092 *g* Ameisensäure (äquivalent 0·2553 *g* KOH) d. i. 99·24% der theoretischen Menge.

c) 0·213 *g* Ameisensäure (äquivalent 0·26 *g* KOH), d. i. 101·04% der theoretischen Menge.

d) 0·2081 *g* Ameisensäure (äquivalent 0·254 *g* KOH), d. i. 98·72% der theoretischen Menge.

Man ersieht daraus, dass die Reaction sich sehr glatt und ohne Färbung vollzieht, dass sie auch ohne Erwärmung bei der

relativ niedrigen Temperatur von 8 bis 10° vollständig werden kann, dass aber 11 Tage dafür noch nicht ganz ausreichen, während bei Erwärmung die Reaction beschleunigt wird.

Dass die bei der Einwirkung von Kali auf Formaldehyd entstehende Säure Ameisensäure ist und dass gleichzeitig Methylalkohol sich bildet, habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt und habe den Methylalkohol als solchen abgeschieden.

Isobutyraldehyd. Je 1·6 *cm*³ = 1·2674 *g* Isobutyraldehyd wurden in vier Fläschchen à 10 *cm*³ Fassungsraum eingetragen, die Fläschchen in Schnee gestellt und dann je 5 *cm*³ einer mit Schnee gekühlten, titrierten, weingeistigen Kalilösung (äquivalent 19 *cm*³ titrierter Salzsäure, somit 0·3629 *g* KOH enthaltend) eingetragen, darauf die Fläschchen verkorkt und übersiegelt. Der Isobutyraldehyd nahm alsbald eine sehr dicke Consistenz an (von Aldolbildung) und wurde durch Umschwenken möglichst gleichmäßig mit der überstehenden Flüssigkeit gemischt.

Fläschchen *a*. Nach 24stündigem Stehen bei 15° erforderte der Inhalt des Fläschchens 4·6 *cm*³ titrierter Salzsäure zur Neutralisation. Daher ist hier so viel Kali als 19—4·6, d. i. 14·4 *cm*³ Salzsäure entspricht, somit 0·275 *g* KOH durch 0·4314 *g* in der Reaction entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 83·57% der theoretischen Menge Isobuttersäure.

Fläschchen *b*. Nach 23stündigem Stehen bei 15° und einer Stunde bei 30 bis 40° wurden zur Neutralisation erfordert 4·24 *cm*³ titrierter Salzsäure. Daher sind hier 0·2819 *g* KOH durch 0·4422 *g* in der Reaction entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 85·66% der theoretischen Menge.

Fläschchen *c*. Nach 14tägigem Stehen bei 15° wurden zur Neutralisation erfordert 2·6 *cm*³ titr. Salzsäure. Hier sind im Laufe der Einwirkung 0·3132 *g* KOH durch 0·4913 *g* entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 95·18%.

Fläschchen *d*. Nach 30 Tagen Stehen bei 15° und 3¾-stündigem Erhitzen auf 50 bis 60° wurden zur Neutralisation erfordert 1·95 *cm*³ titr. Salzsäure. Daher sind 0·3257 *g* KOH durch 0·5107 *g* Isobuttersäure neutralisiert worden, es sind also 98·93% der theoretischen Menge Isobuttersäure entstanden.

Nach der Gleichung:

$$3\,C_4H_8O + KOH = C_8H_{18}O_2 + KC_4H_7O_2$$

sollten 1·2674 *g* Isobutyraldehyd 0·5162 *g* Isobuttersäure liefern, welche 0·3295 *g* KOH neutralisieren.

Man sieht aus Vorstehendem, dass die Reaction sich im Sinne der Gleichung, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur schon im Laufe eines Tages zu mehr als vier Fünftel vollzieht. Von da ab schreitet die Reaction nur sehr langsam vorwärts, so dass sie selbst nach 14 Tagen noch nicht ganz vollständig ist. Vielleicht würde, abgesehen von Temperaturerhöhung, auch ein größerer Überschuss von Kali beschleunigend auf die Reaction wirken.

Dass durch die condensierende Wirkung des Kalis neben Isobuttersäure auch das Glycol $C_8H_{18}O_2$ sich bildet, steht wohl von vornherein außer Zweifel, doch habe ich mich auch in obigen Versuchen davon überzeugt, indem ich nach der Titration die neutrale Flüssigkeit mit Äther extrahierte. Die ätherische Lösung wurde dann abdestilliert und der Rückstand über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt. Es hinterblieb eine sehr dicke, schwach gelbliche Flüssigkeit, die aber erst dann, und zwar dann vollständig, zu Krystallen erstarrte, als ich ein Splitterchen der Krystalle dieses Glycols in die Flüssigkeit säete.

Acetaldehyd. Durch Vermischen von eiskaltem Wasser mit einem gemessenen Volum stark gekühlten Acetaldehydes, wobei starke Contraction eintritt, wurde eine Lösung hergestellt, die in 44 cm^3 20 *g* Acetaldehyd enthielt. Von dieser wässerigen Lösung wurden je 5 cm^3, enthaltend 2·27 *g* Aldehyd, in acht vorbereitete Glasröhrchen mit ausgezogenem Hals von etwas über 15 cm^3 Fassungsraum, die auf etwa —5° abgekühlt waren, eingetragen und je 10 cm^3 titrierter wässeriger Kalilauge (äquivalent 52·74 cm^3 titrierter Salzsäure) zufließen lassen. Die Röhren, die größtentheils mit Flüssigkeit angefüllt waren und nur sehr wenig Luft enthielten, wurden zugeschmolzen. Der Röhreninhalt blieb anfangs farblos, nur wurde die aufschwimmende Aldehydschichte dicklich von Aldolbildung. Die Röhren wurden durchgeschüttelt und anfangs in

kaltem Wasser, später bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Allmählich trat Trübung und Gelbfärbung, später Rothfärbung ein, und am folgenden Tage war ein Niederschlag von rothgelbem bis rothbraunem Aldehydharz ausgeschieden.

Die schließlich nach Öffnen der Röhren vorzunehmende Titration war durch die Färbung der Flüssigkeit und das darin suspendierte Harz sehr erschwert, so dass weder mit Phenolphtaleïn, noch mit in die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit eingetragenen Stückchen Lackmuspapier der Farbenumschlag deutlich zu erkennen war.

Präcise Resultate ließen sich in folgender Weise erzielen: Die zu titrierenden alkalischen Flüssigkeiten sammt dem darin suspendierten Harze wurden mit einer abgemessenen Menge titrierter Salzsäure deutlich sauer gemacht und über Nacht stehen gelassen, wobei das Harz mit einem Glasstabe möglichst zerstoßen und zertheilt wurde. Am folgenden Tage stand eine klare hellgelbe Flüssigkeit über dem Harzniederschlage. Sie wurde abfiltriert und der Niederschlag so lang gewaschen, bis das Waschwasser vollkommen neutral abfloss, wozu wenig Waschwasser genügte. Das klare, hellgelbe, saure Filtrat konnte nun ohne Schwierigkeit und mit aller Schärfe titriert werden. Gewöhnlich führte ich die Titration zunächst mit Anwendung von Lackmuspapier als Indicator aus und ließ eine Titration mit Anwendung von Phenolphtaleïn darauf folgen. Die beiden Indicatoren stimmen in ihren Angaben bezüglich der sauren oder alkalischen Beschaffenheit der zu prüfenden Flüssigkeit zwar annähernd, aber nicht ganz scharf überein, und zwar in dem Sinne, dass die Flüssigkeit für Phenolphtaleïn sauer und zugleich für Lackmuspapier alkalisch reagieren kann. Man muss daher, um die Röthung des Phenolphtaleïns zu erzielen, etwas mehr Lauge zusetzen, als zur Bläuung des Lackmuspapiers erforderlich ist. Die kleine Differenz kommt übrigens bei den in Rede stehenden Versuchen nicht in Betracht, da das Abmessen des Aldehydes und seiner wässerigen Lösung, wobei kleine Temperaturschwankungen eine störende Rolle spielen, größere Unsicherheit, als die eben erwähnte mit sich bringt.

Röhre *a* nach sechstägigem Stehen erforderte zur Neutralisation einen Zusatz von 45 cm^3 titrierter Salzsäure.

Röhre *b* nach zwölftägigem Stehen erforderte 41·9 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *c* nach 252tägigem Stehen erforderte 44·8 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *d* nach 278tägigem Stehen erforderte 45·16 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *e* nach 282tägigem Stehen erforderte 45·23 cm^3 titrierte Salzsäure.

Die Resultate sämmtlicher fünf Versuche stimmen untereinander überein, da die kleinen Differenzen in die Fehlergrenze fallen.

Es folgt daraus, dass die Einwirkung der Kalilösung auf den Aldehyd sich schon in den ersten sechs Tagen (wahrscheinlich in noch kürzerer Zeit) vollständig vollzogen hat, und dass selbst sehr lange Dauer der Einwirkung keine Änderung mehr bewirkte.

Ein Zusatz von 45 cm^3 titrierter Salzsäure hat, nachdem die Einwirkung des Aldehydes stattgefunden hatte, genügt um jene 10 cm^3 titrierte Kalilauge zu neutralisieren, die ursprünglich 52·74 cm^3 Salzsäure zur Neutralisation gebraucht hatten. Es ist also durch die Einwirkung der in jeder Röhre enthaltenen 2·27 *g* Acetaldehyd soviel Kali neutralisiert worden, als 52·74—45 = 7·74 cm^3 titrierter Salzsäure, enthaltend 0·0124 *g* HCl pro 1 cm^3, entspricht. Nimmt man (nur für den Zweck der Rechnung) an, dass die Neutralisation des Kalis durch aus dem Acetaldehyd entstandene Essigsäure erfolgt wäre, so wären dazu 0·158 *g* Essigsäure (äquivalent den 7·74 cm^3 titrierter Salzsäure) erforderlich, die aus 0·116 *g* Acetaldehyd entstanden wären. Es wären also von den 2·27 *g* Acetaldehyd 5·11% in Essigsäure übergeführt worden.

P r o p i o n a l d e h y d lieferte bei Behandlung mit wässerigem oder alkoholischem Kali ähnliche Resultate wie Acetaldehyd. Der große Unterschied im Verhalten gegen Kali von Formaldehyd, von welchem 50%, oder von Isobutyraldehyd, von welchem 33% in Säure übergeführt werden, und anderseits von Acetaldehyd oder Propionaldehyd, von denen nur circa 5% in Säure sich verwandeln, ist augenfällig.

Jedenfalls dienen die angeführten quantitativen Versuche zur Bestätigung für das wesentlich ändere Verhalten der Aldehyde der dritten Gruppe von dem der ersten Gruppe. Den Aldehyden der dritten Gruppe schließen sich übrigens auch die Aldole an, die aus Aldehyden der zweiten Gruppe oder durch Condensation von solchen mit Aldehyden der dritten Gruppe, häufig auch von Aldehyden der zweiten mit denen der ersten Gruppe hervorgehen.

Worauf beruht nun die Eigenthümlichkeit des Verhaltens von Aldehyden der dritten Gruppe gegenüber Kali?

Sie kann nicht darauf beruhen, dass das an CHO gebundene C nur an Kohlenstoffatome gebunden ist, denn wenn dies auch beim Benzaldehyd und der Mehrzahl der Aldehyde dieser Gruppe zutrifft, so gilt es doch nicht für Formaldehyd und auch nicht für den α-Oxyisobutyraldehyd. Vielmehr muss das Gemeinsame des Verhaltens darin liegen, dass die CHO-Gruppe nicht an CH, noch an CH_2 oder CH_3 gebunden ist. Man wird so zu der Ansicht geführt, dass die an Aldehyden der dritten Gruppe beobachtete Spaltbarkeit in Säure und Alkohol, oder von derselben Gruppe zugehörigen Aldolen in Säure und Glycol zu den Eigenschaften der Aldehydkette CHO selbst gehört, daher eigentlich allen Aldehyden zukommen sollte. Wenn die Spaltung bei Aldehyden der ersten Gruppe nicht oder nur in geringem Maße eintritt, so liegt dies darin, dass diese Aldehyde, weil sie CH_2 gebunden an CHO enthalten, in der Regel durch Kali so rasch in Aldole und weiterhin in ungesättigte Aldehyde übergeführt werden, dass die Spaltung in Säure und Alkohol nicht Zeit hat, sich zu vollziehen.

Bei den Aldehyden der zweiten Gruppe tritt, weil sie CH gebunden an CHO enthalten, unter dem Einflusse von Kali die Aldolbildung viel rascher ein als die Spaltung in Säure und einwertigen Alkohol. Ist aber einmal das Aldol, welches selbst zu den Aldehyden der dritten Gruppe gehört, entstanden, so vollzieht sich die Spaltung in Säure und Oxyalkohol (Glycol).

Wenn es gelingt, die Aldolbildung hintanzuhalten, so scheint es mir durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch bei Aldehyden, die nicht zur dritten Gruppe gehören, eine Spaltung in Säure und Alkohol sich erzielen lassen wird.

Aldole.

Bis vor wenig Jahren war nur ein einziges Aldol, das von Wurtz entdeckte Acetaldol bekannt.

Seitdem ist im hiesigen Laboratorium eine größere Anzahl neuer Aldole durch Condensation entweder zweier Molecüle desselben Aldehydes oder zweier Molecüle verschiedener Aldehyde dargestellt und untersucht worden. Zur Charakteristik dieser Körperclasse mögen die folgenden Bemerkungen dienen.

Wenn man die Stellung der Aldehydkette im Aldolmolecül mit 1 bezeichnet, so nimmt die Alkoholkette (CHOH eventuell CH_2OH) die Stellung 3 ein. Sie zerfallen leicht, oft selbst bei der Destillation im Vacuum, in die beiden Aldehydmolecüle, aus denen sie durch Condensation hervorgegangen sind (ein bemerkenswertes Beispiel, wie leicht in gewissen Fällen Kohlenstoffbindungen gesprengt werden), oder wofern das in Stellung 2 befindliche C an Wasserstoff gebunden ist, in Wasser und ungesättigten Aldehyd. Beide Spaltungen schließen sich übrigens nicht gegenseitig aus, sondern können nebeneinander verlaufen.

Die Aldole sind, wenn frisch destilliert, nur mäßig dickflüssig, nehmen aber beim Aufbewahren eine sehr zähflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich in einzelnen Fällen in Krystalle (so das zähflüssige Acetaldol in Krystalle, die von Wurtz als Paraldol bezeichnet wurden, aber meines Erachtens mit dem zähflüssigen Acetaldol identisch sind und sich von ihm durch nichts als höchstens durch größere Reinheit unterscheiden). Wahrscheinlich würde es öfter gelingen, die Aldole fest und krystallisiert zu erhalten, wenn nicht die höchst dickflüssige Beschaffenheit und Verunreinigungen, die oft schwer ganz zu beseitigen sind, die Krystallisation erschweren würden.

Die zähflüssigen oder krystallisierten Aldole haben das doppelte Moleculargewicht im Vergleiche zu denselben Aldolen in dünnflüssigem Zustande. Der durch Erhitzen im Vacuum erhaltene Dampf der zähflüssigen Aldole, dessen Dichte dem Doppelmolecül entspricht, zeigt bei mäßiger Erhöhung der Temperatur oder auch, wenn die ursprüngliche Temperatur durch längere Zeit einwirkt, nur mehr die halbe Dichte, indem die Doppelmolecüle sich in einfache Aldolmolecüle spalten. In

chemischer Hinsicht ist zwischen den zwei im Moleculargewichte verschiedenen Modificationen desselben Aldols kein wesentlicher Unterschied beobachtet worden.[1] Sämmtliche Aldole enthalten ein asymmetrisches C, was mit der Eigenthümlichkeit derselben, in einer monomolecularen und einer dimolecularen Form auftreten zu können, vielleicht zusammenhängt.

Die Aldole werden durch reducierende Agentien, von denen Aluminiumamalgam sich am besten bewährt hat, in 1, 3-Glycole übergeführt. Bei Oxydation (meist mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt) liefern sie 1, 3-Oxysäuren und weiterhin, unter Abspaltung von Kohlensäure, Ketone; zugleich entstehen auch Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Sie oxydieren sich übrigens minder leicht als sonst Aldehyde. Meist gelingt es, Oxime der Aldole und aus ihnen Nitrile darzustellen, die dann bei Verseifung dieselben Oxysäuren liefern, welche durch Oxydation aus denselben Aldolen hervorgehen.

In den folgenden zwei Tafeln sind nebst dem von Wurtz entdeckten Acetaldol und seinem Glycol die neuen Aldole und die ihnen entsprechenden Glycole zusammengestellt. Die angeführten Siedepunkte der Aldole können freilich auf große Genauigkeit nicht Anspruch machen, denn wenn schon die in der Literatur vorfindlichen Angaben über Siedepunkte, die bei gewöhnlichem Drucke bestimmt wurden, mitunter nicht unerheblich differieren, so muss man bei Siedepunktbestimmungen im Vacuum (wie es bei Aldolen erforderlich ist) auf noch größere Differenzen gefasst sein. Erstens ist es nicht ganz leicht, den Druck während einer Destillation ganz constant zu erhalten, zweitens sind die verwendeten Manometer oft nicht genau, und endlich ist es gerade bei den Aldolen im allgemeinen schwer, sie ganz rein darzustellen. So hat sich z. B. die Angabe von Wurtz über den Siedepunkt des Acetaldols, 90 bis 105° bei 20 *mm* Druck, als zu hoch erwiesen

[1] Eine ausführlichere Darlegung über die Eigenschaften der Aldole und insbesondere über ihr Auftreten mit einfachem oder doppeltem Moleculargewichte, sowie über die experimentelle Bestimmung ihrer Dampfdichten hat L. Kohn gegeben (Monatshefte für Chemie, 21, S. 80).

Aldole.

		Siedepunkt	sub Druck	
C_4	Acetaldol $CH_3.CHOH.CH_2CHO$	78 -- 82°	20 *mm*	Halpern
C_5	Acetpropionaldol $CH_3.CHOH\ CH(CH_3).CHO$	92°	20	Schmalzhofer
	Formisobutyraldol $CH_2OH.C(CH_3)_2.CHO$, krystallisiert, schmilzt 90°	68	14	Wessely
C_6	Propionaldol $CH_3.CH_2.CHOH.CH(CH_3)CHO$	94— 96°	23	Thalberg
	Acetisobutyraldol $CH_3.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$	88— 90	22	Lilienfeld und Tauss
C_7	Isobutyrpropionaldol $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH(CH_3).CHO$	98—100	20	M. Kohn
	Acetisovaleraldol $CH_3.CHOH.CH[CH.(CH_3)_2].CHO$	100—110	25	Wogrinz
C_8	Isobutyraldol $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$	104—109	17	Brauchbar
	Crotonisobutyraldol $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2.CH.CHOH.\underset{\displaystyle CHO}{\underset{\mid}{C}}:CH.CH_3 \text{ oder} \\ CH_3.CH:CH.CHOH.C(CH_3)_2CHO \end{array} \right\}$	zerfällt		Plattensteiner
C_9	Isobutyrisovaleraldol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$	»		Lilienfeld und Tauss
	Furfurisobutyraldol $C_4H_3O.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$	»		Lindauer
C_{10}	Isovaleraldol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.CH[CH.(CH_3)_2].CHO$	120°	18	L. Kohn
	Benzpropionaldol $C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).CHO$	zerfällt		Hackhofer
C_{11}	Benzisobutyraldol $C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CHO+(CH_3)_2.CH.CHO$	»		Stritar
	Salicylisobutyraldol $HO.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$	»		Herzog und Kruh
C_{13}	*o*-Äthoxylbenzisobutyraldol $C_2H_5O.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$, krystallisiert	»		Herzog und Kruh

Glycole.

		Siedepunkt	sub Druck	
C_4	ex Acetaldol: Butan-1,3-diol	114°	20 *mm*	Halpern
	$CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH$	204	gewl.	
C_5	ex Isobutyr- + Formaldehyd: Propan-1,3-diol-(2-dimethyl)	206	747	Just
	$CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 127°	203—204°	738	Wessely
	ex Acetpropionaldol: Butan-1,3-diol-(2-Methyl)	112—115	20	Schmalzhofer
	$CH_3.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$	200	gewl.	
C_6	ex Propionaldol: Pentan-1,3-diol-(2-Methyl-) $CH_3.CH_2.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$	214	gewl.	Thalberg
	ex Acetisobutyraldol: Butan-1,3-diol-(2-dimethyl)	208	gewl.	Fossek
	$CH_3.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$	118	21	Lilienfeld und Tauss
C_7	ex Isobutyrpropionaldol: Pentan-1,3-diol-(2,4-dimethyl)	215	gewl.	M. Kohn
	$(CH_3)_2.CH.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 59°	117	16	
C_8	ex Isobutyraldehyd. Pentan-1,3-diol-(2-dimethyl-4-Methyl) $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 52°	223	gewl.	Fossek Franke
	ex Croton- + Isobutyraldehyd: $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_2OH):CH.CH_3$ oder $CH_3.CH:CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$	127—134	18	Plattensteiner

C_9	ex Isobutyr- +Isovaleraldehyd: Hexan-1,3-diol-(2-dimethyl-5-Methyl) $(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 80°	135°	16 *mm*	Fossek
		231—232	gewl.	Lilienfeld und Tauss
	ex Furfur- +Isobutyraldehyd: Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-Furfuryl) $C_1H_3O.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 64°	159	17	Lindauer
		257	gewl.	
C_{10}	ex Benzpropionaldol: Propan-1,3-diol-(2-Methyl-3-Phenyl) $C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$	171	14	Hackhofer
		280	gewl.	
C_{11}	ex Benz- +Isobutyraldehyd: Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-Phenyl) $C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 81 bis 82°	177	14	Fossek
		286—287	gewl.	Reik
	ex *o*-Nitrobenz- +Isobutyraldehyd: Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-*o*-Nitrophenyl) $NO_2.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, krystallisiert, schmilzt 75°			Herzog und Kruh
C_{12}	ex Methyläther des Salicylaldehydes +Isobutyraldehyd: $CH_3O.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-*o*-Methoxyphenyl)	185	16	Herzog und Kruh
C_{13}	ex Äthyläther des Salicylaldehydes +Isobutyraldehyd: $C_2H_5O.C_6H_4.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-*o*-Äthoxylphenyl)	203—205	16	Herzog und Kruh

Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Lactone

von

Emerich Granichstädten und **Friedrich Werner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Die schon bekannten Reactionen von Zinkäthyl auf organische Körper legten die Vermuthung nahe, dass sich aus einer eingehenderen Untersuchung des Verhaltens, speciell sauerstoffhältiger Körper, ein Schluss auf deren Constitution würde ziehen lassen. Es war anzunehmen, dass sich darauf eine exacte Unterscheidung derjenigen Verbindungen, die ein Sauerstoffatom mit zwei Valenzen an Kohlenstoff ($=C=O$) gebunden enthalten, von denjenigen, in welchen das O die Stelle eines Brücken- oder Reiter-O als Bindeglied zweier C einnimmt, würde gründen lassen.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, das Verhalten von:

I. Säureanhydriden,
II. organischen Oxyden und
III. Lactonen

gegen Zinkäthyl zu untersuchen, weil diese drei Körpergruppen ihrer Constitution nach oben angeführte Fälle repräsentieren.

I. Einwirkung auf Säureanhydride.

a) Essigsäureanhydrid.

Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid lag uns die Arbeit von M. Saytzeff[1] vor, die jedoch für unsere Zwecke nicht genügend eingehend ist und, wie sich herausgestellt hat, eine unrichtige Reactionsgleichung aufstellt. Der Verfasser wendet nämlich, da er bei einem directen Zusammenbringen der Reactionskörper zu einem günstigen Resultat nicht gelangen konnte, ein Gemisch von Zinknatrium und Jodäthyl, also Zinkäthyl in statu nascendi an, was natürlich eine Beobachtung des quantitativen Verlaufes der Einwirkung ausschließt. Bei unseren Versuchen ist es gelungen, die Reaction durch directes Eintragen von Zinkäthyl bei guter Kühlung quantitativ durchzuführen, was uns zur Constatierung der Bildung von Essigsäure führte.

Dies kommt in der Saytzeff'schen Reactionsgleichung:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O + Zn\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = 2\,\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CO + ZnO$$

gar nicht zum Ausdruck.

Um die Versuche quantitativ ausführen und den Reactionsverlauf genau verfolgen zu können, wurden dieselben, soweit sie nicht im Einschmelzrohr vorgenommen wurden, im folgenden Apparat ausgeführt.

Ein weithalsiger Kolben war einerseits mit einem Kühler verbunden, dessen Fortsetzung ein absteigendes Rohr zum Auffangen des Gases in einer pneumatischen Wanne bildete. Ferner führte ein Rohr in den Kolben, um den Apparat mit Kohlensäure, die vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, füllen zu können. Zur Eintragung des Zinkäthyls, welches in Röhrchen eingeschmolzen gewogen wurde, diente ein Vorstoß, in welchen das Röhrchen mittelst eines Korkes luftdicht eingesetzt war. Die vorher eingefeilte Spitze desselben reichte in eine Drahtschlinge, die durch einen seitlichen

[1] Zeitschr. für Ch., 1870, S. 107.

Rohransatz geführt wurde. Durch Anziehen des herausragenden Drahtendes gelang es, die Rohrspitze abzubrechen und so das Zinkäthyl in den geschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Apparat einzuführen. Der Kork mit der entleerten Röhre wurde rasch durch einen anderen mit gebogenem Tropftrichter ersetzt, durch welchen wir zuerst die in Reaction zu bringende Flüssigkeit und später das zur Zersetzung des additionellen Zwischenproductes nothwendige Wasser eintropfen ließen.

Die Reaction konnte nach folgenden zwei Arten verlaufen:

I.

1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \diagdown \\ \qquad\qquad\; \rangle O \\ CH_3.CO \diagup \end{array} + \begin{array}{l} Zn \langle {}^{C_2H_5}_{C_2H_5} \\ Zn \langle {}^{C_2H_5}_{C_2H_5} \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup OZnC_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \diagdown OZnC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup OZnC_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \diagdown OZnC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ HOH \\ \\ HOH \\ HOH \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup OH \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \diagdown OH \end{array} + 2Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup C_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow OH \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C \leftarrow OH \\ \qquad\qquad \diagdown C_2H_5 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup C_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow O\,|H \\ \qquad\qquad \diagdown |OH \\ \hline \qquad\qquad \diagup O\,|H \\ CH_3.C \leftarrow |OH \\ \qquad\qquad \diagdown C_2H_5 \end{array}$$

oder

II.

1 Molecül Anhydrid auf 1 Molecül Zinkäthyl.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \diagdown \\ \qquad\qquad\; \rangle O \\ CH_3.CO \diagup \end{array} + Zn \langle {}^{C_2H_5}_{C_2H_5} = \begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup OZnC_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C\,O \diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup OZnC_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow C_2H_5 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.CO \diagup \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ HOH \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad \diagup C_2H_5 \\ CH_3.C \leftarrow OH \\ \qquad\qquad \rangle O \\ CH_3.C\,O \diagup \end{array} + Zn(OH)_2 + C_2H_6$$

$$\begin{array}{l} CH_3.C \begin{cases} C_2H_5 \\ OH \\ O \end{cases} \\ CH_3.CO \diagup \end{array} + HOH = \frac{CH_3.C \begin{cases} C_2H_5 \\ O\,H \\ OH \end{cases}}{CH_3.COOH}$$

Erster Versuch.

Wir brachten $20\,g$ Zinkäthyl und $7\cdot2\,g$ Essigsäureanhydrid (entsprechend 1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl mit einem Überschuss von $2\cdot7\,g$ Zinkäthyl) in oben beschriebener Weise zusammen. Dieser Überschuss war nothwendig, um das Anhydrid sicher vollständig in Reaction zu bringen, da im andern Falle etwa unverändert gebliebenes Anhydrid sich nach der Zersetzung mit Wasser als Essigsäure vorfinden und so das Reactionsbild verändern würde. Wir verwendeten zu diesem, wie zu allen folgenden Versuchen kurz vorher mit vorgelegtem Chlorcalciumröhrchen destilliertes Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 137 bis 138°.

Die Einwirkung war eine heftige und von starker Wärmeentwickelung begleitet, so dass Kühlung mit Eis nothwendig war. Es bildete sich innerhalb 12 Stunden ein weißes, festes Additionsproduct, welches unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt wurde. Hiebei trat lebhafte Entwickelung von Äthan ein und schieden sich reichliche Mengen von Zinkhydroxyd aus.

Der Kolbeninhalt wurde mit Siedeaufsatz destilliert, wobei bei circa 80° ein gelbliches Öl übergieng. Das weiterhin überdestillierende Wasser führte noch Öltropfen mit sich und wurde nach dem Abheben derselben immer zur Hälfte abdestilliert, so dass wir schließlich aus der concentrierten wässerigen Lösung den Rest des Öls durch Aussalzen mit Pottasche gewinnen konnten. Das gelbliche Öl wurde mit Chlorcalcium getrocknet und gieng beim Destillieren constant bei 80 bis 81° über. Das Destillat war farblos, von charakteristisch ketonartigem Geruch, gab eine gut krystallisierende Bisulfitverbindung und noch in starker Verdünnung deutliche Jodoformreaction.

Specifisches Gewicht $= 0\cdot82$.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2758 *g* Substanz gaben 0·6670 *g* CO_2 und 0·2805 *g* H_2O.

Daraus berechnet sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·41	66·60
H	11·20	11·10

Es erscheint somit das Reactionsproduct als $CH_3.CO.C_2H_5$, das ist Methyläthylketon erwiesen.

Die nach dem erstmaligen Abdestillieren im Kolben zurückbleibende, reichlich Zinkhydroxyd enthaltende Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und unter Wasserersatz destilliert, um so eine etwa gebildete flüchtige Säure zu erhalten. Das stark sauer reagierende Destillat wurde mit Kalilauge titriert. Eine qualitative Untersuchung (Esterbildung, Kakodylreaction) wies auf Essigsäure, was auch die quantitative Analyse des Silbersalzes bestätigte:

0·9449 *g* Substanz gaben 0·6057 *g* Ag, entsprechend 64·67% Ag (theoretisch 64·67%).

Die Titration ergab 3·946 *g* Essigsäure.

Die bei der Zersetzung mit Wasser aufgefangene Menge Äthan wurde bei 749 *mm* Druck und 19° Temperatur zu 6279 cm^3 bestimmt. Auf 760 *mm* Druck und 0° Temperatur reduciert war das Quantum gleich 5900 cm^3, entsprechend 7·91 *g* Äthan.

Die Ausbeute an Keton betrug 4·87 *g*.

Aus diesen Daten ergab sich beim Vergleich mit oben aufgestellten Reactionsgleichungen Folgendes:

	Reactionsgleichung I.	Reactionsgleichung II.	Gefunden
Äthan	5·54 *g*	7·72 *g*	7·91 *g*
Keton	10·10	5·08	4·87
Essigsäure ...	—	4·23	3·94

Bei der Berechnung der Äthanmenge musste berücksichtigt werden, dass sowohl nach Gleichung I. der Überschuss von 2·7 *g* Zinkäthyl, als auch nach der Gleichung II. das zweite Molecül Zinkäthyl bei der Zersetzung mit Wasser Äthan entwickeln, deren Summe, vermehrt um die aus der eigentlichen Reaction hervorgegangenen Mengen Äthan, oben angeführte Gewichte vorstellen.

Da nach Gleichung I. die Bildung von Essigsäure überhaupt ausgeschlossen ist, und die gefundenen Zahlen mit den theoretischen nach II. befriedigend übereinstimmen, ist dieser Reactionsverlauf der wahrscheinlichste.

Immerhin lag die Vermuthung nahe, dass durch die Bildung des festen Reactionsproductes ein Theil des Anhydrides eingehüllt und so der Einwirkung des Zinkäthyls entzogen würde, was somit bei der Wasserzersetzung die Bildung von Essigsäure verursacht haben könnte. Um diese etwaige Täuschung zu vermeiden, stellten wir folgenden Versuch an.

Zweiter Versuch.

Wir brachten wieder Zinkäthyl und Essigsäureanhydrid in demselben Gewichtsverhältnis, wie beim I. Versuch, also 1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl, in einem starkwandigen Rundkolben zusammen, fügten jedoch, um das Festwerden der Reactionsmasse zu verhüten, 20 *g* Äther hinzu, welcher durch zwanzigmaliges Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol und durch wiederholtes Destillieren über Natrium vom Wasser befreit worden war.

Der Kolben wurde, mit einem paraffinierten Kork verschlossen, durch zwei Monate stehen gelassen. Öfteres Durchschütteln begünstigte die Reaction, welche sich durch ausgeschiedenes Additionsproduct äußerte.

Die Weiterbehandlung desselben nach der Wasserzersetzung und dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers erfolgte genau wie beim I. Versuch. Die gefundenen Mengen Äthan und Essigsäure, sowie die Ausbeute an Keton, zeigten noch größere Übereinstimmung mit den theoretischen Mengen nach Gleichung II.

Dritter Versuch.

Um endgiltig festzustellen, dass die Reaction nach Gleichung II. mit äquimolecularen Mengen verlaufe, führten wir einen Versuch unter folgenden Gewichtsverhältnissen durch:

10 *g* Zinkäthyl wurden mit 8·3 *g* Essigsäureanhydrid, d. i. 1 Molecül auf 1 Molecül in derselben Art wie beim I. Versuch in Reaction gebracht. Die Resultate waren folgende:

Äthan: gemessen bei $p = 749\,mm$ $t = 19°$: $2146\,cm^3$, reduciert auf p_{760} $t_0 = 1978\,cm^3$, entsprechend 2·651 *g* Äthan (theoretisch 2·44 *g* Äthan).

Keton: 5·214 *g* (theoretisch 5·85 *g*).

Essigsäure: 4·428 *g* (theoretisch 4·88 *g*).

Die Übereinstimmung dieser Resultate mit den theoretischen Zahlen ergibt die einwandfreie Giltigkeit der Gleichung II. für diese Reaction, während Saytzeff irrthümlicherweise, wahrscheinlich in Nichtbeachtung der quantitativen Verhältnisse, den Reactionsverlauf nach der eingangs citierten Gleichung annimmt.

b) **Buttersäureanhydrid.**

Mit Rücksicht auf die Ergebnisse bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid verwendeten wir hier die beiden Körper im Verhältnisse von 1 Molecül auf 1 Molecül.

Wir brachten 13 *g* Buttersäureanhydrid (dargestellt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf buttersaures Natrium, Siedepunkt 192 bis 193°) und 10 *g* Zinkäthyl zusammen und schüttelten durch vier Tage gut um, wobei sich eine rein weiße, gelatinöse Masse bildete. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, wurde im Wasserbad auf circa 40° erhitzt und nach einiger Zeit unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, bis die lebhafte Gasentwicklung aufhörte. Das Äthan wurde aufgefangen und gemessen. Der Kolbeninhalt wurde durch mehrere Tage hindurch im Schacherlapparat ausgeäthert; der Extract lieferte nach dem Trocknen und dem Abdunsten des Äthers ein farbloses, stark ketonartig riechendes Öl vom Siedepunkt 121 bis 124°.

Die Verbrennung ergab:

0·3145 *g* Substanz lieferten 0·8268 *g* CO_2 und 0·3436 *g* H_2O.

Daraus berechnen sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
C	71·69	72·0
H	12·14	12·0

Der Körper gab ferner eine deutlich krystallisierende Bisulfitverbindung, was mit den Resultaten der Verbrennung die Identität des Reactionsproductes mit dem Äthylpropylketon $C_2H_5 . CO . C_3H_7$ (3-Hexanon) feststellt.

Die extrahierte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure zur quantitativen Bestimmung der Buttersäure destilliert. Die Säure wurde der Menge nach durch Titration bestimmt und als Buttersäure durch die Analyse des gut krystallisierenden Silbersalzes nachgewiesen.

Die quantitative Silberbestimmung ergab:

0·9427 *g* Substanz lieferten 0·5227 *g* Ag, entsprechend. 55·385% Silber (theoretisch 55·39%).

Die Mengen der Reactionsproducte waren folgende:

Äthan: gemessen (bei $p = 735\,mm$, $t = 18°$) $= 1990\,cm^3$, reduciert $= 1813\,cm^3$, entsprechend 2·43 *g* Äthan (theoretisch = 2·44 *g*).

Keton: gefunden 7·7 *g* (theoretisch 8·2 *g*).

Buttersäure: gefunden 7·04 *g* (theoretisch 7·2 *g*).

Somit ergibt sich der Verlauf dieser Reaction, analog den Resultaten der Versuche mit Essigsäureanhydrid, als nach Gleichung II., also 1 Molecül auf 1 Molecül.

$$\begin{matrix} C_3H_7CO \\ C_3H_7CO \end{matrix}\!\!>\!O + Zn\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_3H_7C\!\!\begin{matrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ - C_2H_5 \\ \diagdown O \end{matrix} \\ \diagup \\ C_3H_7CO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_3H_7C\!\!\begin{matrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ - C_2H_5 \\ \diagdown O \end{matrix} \\ \diagup \\ C_3H_7CO \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_3H_7C\!\!\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ - OH \\ \diagdown O \end{matrix} \\ \diagup \\ C_3H_7CO \end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_6$$

$$C_3H_7C\begin{cases}C_2H_5\\OH\\O\end{cases} \quad C_3H_7CO \quad + HOH = C_3H_7C\begin{cases}C_2H_5\\O\,H\\OH\end{cases} \quad C_3H_7COOH$$

II. Einwirkung auf Oxyde.

a) Äthylenoxyd $\left\{\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle O\Big\}$.[1]

Darstellung nach Demole, Ann. 173, S. 125.

Wir brachten 4·9 *g* Äthylenoxyd mit 15 *g* Zinkäthyl, entsprechend 1 Molecül auf 1 Molecül, im Einschmelzrohr zusammen, das bis zum Zuschmelzen in Kohlensäureschnee gekühlt wurde. Das Äthylenoxyd wurde vorher sorgfältig getrocknet, indem wir es durch eine Röhre mit Natronkalk durchleiteten und dann condensierten.[2] Auch die Kohlensäure, die wir zur Füllung des Rohres verwendeten, wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, um die Bildung von Zinkhydroxyd durch etwa mitgerissene Feuchtigkeit zu verhindern.

Nach mehrtägigem Stehen in Zimmertemperatur zeigte sich keine Veränderung, denn die beiden Flüssigkeiten, die sich beim Zusammenbringen vermischt hatten, waren vollständig klar geblieben. Wir mussten daher versuchen, durch Erhitzen die Reaction herbeizuführen. Um den bedeutenden Druck, der beim Erhitzen des Äthylenoxyds im Rohr entsteht, theilweise zu compensieren, brachten wir das Rohr in ein weiteres Mantelrohr, in welchem sich Äther befand. Wir erhitzten im Wasserbad durch circa hundert Stunden bis auf 70° und konnten auch dann keine Veränderung bemerken. Nach dem Öffnen der Röhre gelang es uns, beide Substanzen ihrem vollen Gewicht nach durch Destillation wieder zurückzugewinnen.

---

[1] Hier lag bloß eine ganz kurze Bemerkung in der Arbeit von Pawlinoff (Ber., 17, S. 1968) über zwei Versuche von Kaschirsky und Pawlinoff vor, die leider in der Literatur nicht auffindbar waren. Sie konnte von uns nicht benützt werden, da sie über die Art der angestellten Versuche nichts sagt.

[2] Roithner, Monatshefte für Chemie, 1894, S. 665.

b) Die beiden Oxyde aus dem Isobutyrglykol.[1]

1. Niedersiedendes Oxyd (Siedepunkt 123°).

$$\text{Constitution:}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!\Big> \begin{array}{l} C-CH_2.C(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CH_2 \end{array}$$

6 *g* Oxyd, über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, (1 Molecül) auf 6 *g* Zinkäthyl (1 Molecül) wurden im Einschmelzrohr durch drei Tage auf 170° erhitzt und die Temperatur schließlich auf 200° gesteigert. Es zeigte sich keine Veränderung in der klaren Flüssigkeit und die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt und das Äthan aufgefangen. Seine Menge entsprach dem ganzen Quantum des angewendeten Zinkäthyls. Die wässerige Lösung des Oxyds wurde mit Äther extrahiert und so das Oxyd quantitativ zurückgewonnen.

2. Höhersiedendes Oxyd (Siedepunkt 260°).

$$\text{Constitution nach Franke}\left\{\begin{array}{l} CH_2\,.\,C(CH_3)_2\,.\,CH_2\,.\,C(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad O \qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ (CH_3)_2.C.CH_2.C(CH_3)_2\;CH_2 \end{array}\right.$$

8 *g* Oxyd wurden mit 5 *g* Zinkäthyl (1 Molecül auf 1 Molecül) ebenso wie das niedersiedende Oxyd im Einschmelzrohr bis 210° erhitzt.

Der Versuch ergab dasselbe negative Resultat.

c) Diphenylenoxyd $\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!\Big> O.$

Darstellung nach Hoffmeister, Ann. 159, S. 191 aus Phenol und Bleioxyd.

14 *g* trockenes Diphenylenoxyd wurden mit 12 *g* Zinkäthyl im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Da eine Veränderung nicht zu bemerken war, wurde mit Wasser zersetzt, mit Äther extrahiert und die nach dem Abdunsten desselben zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelz-

[1] Franke. Monatshefte für Chemie, 1896, S. 90.

punktbestimmung und eine Verbrennung derselben bewiesen die Identität des Körpers mit Diphenyloxyd. Wir gewannen circa 13 *g* unseres Ausgangsproductes zurück.

d) Paraldehyd.

Da nach den letztangeführten Versuchen anzunehmen war, dass Körper mit einem Brücken-O mit Zinkäthyl nicht reagieren, so war auch beim Paraldehyd, vorausgesetzt, dass demselben die wahrscheinliche, jedoch nicht sicher festgestellte Constitutionsformel:

$$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \\ O-CH-CH_3\end{matrix}\right\rangle O$$

zukomme und dass keine Rückverwandlung in Aldehyd stattfinde, keine Reaction zu erwarten.

11 *g* Paraldehyd, den wir durch Destillation von Spuren Aldehyds befreit hatten, wurden mit 10 *g* Zinkäthyl im Einschmelzrohr zuerst durch einige Tage im kochenden Wasserbad und, da keine Reaction zu bemerken war, im Ofen auf 170° erhitzt. Auch dann trat keine Veränderung ein; die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck, und wir konnten nach der Zersetzung mit Wasser und Extraction mit Äther den Paraldehyd quantitativ zurückgewinnen.

Dieses negative Ergebnis entspricht somit unseren Voraussetzungen und ist außerdem interessant, weil es zeigt, dass unter diesen Versuchsbedingungen eine Aufspaltung des polymeren Molecüls nicht stattfindet.

Schließlich weisen wir noch auf den gleichzeitig mit den vorliegenden Untersuchungen unternommenen Versuch[1] der Einwirkung von Zinkäthyl auf das Oxyd:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2-O-CH_2\\CH_2-O-CH_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

hin, welcher ebenfalls negativ verlief.

---

[1] Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, 1900.

III. Einwirkung auf Lactone.

Nach der bisher beobachteten Art der Einwirkung erschien folgende Reaction möglich. Zum Beispiel für das Valerolacton:

$$\underbrace{CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO}_{O} + Zn\left\langle{C_2H_5 \atop C_2H_5}\right. = \underbrace{CH_3.CH.CH_2.CH_2.C{-}O{-}ZnC_2H_5}_{O\ \ C_2H_5}$$

Bei der Zersetzung mit Wasser:

$$\underbrace{CH_3.CH.CH_2.CH_2.C{-}O{-}ZnC_2H_5}_{O\ \ C_2H_5} + {HOH \atop HOH} =$$

$$\underbrace{CH_3.CH.CH_2.CH_2.C{-}OH}_{O\ \ C_2H_5} + C_2H_6 + Zn\left\langle{OH \atop OH.}\right.$$

Wir begannen unsere Versuche mit dem Valerolacton, weil die Darstellung desselben vergleichsweise am leichtesten ist.

a) Valerolacton.

Darstellung nach Fittig und Neugebauer (Ann., 227, S. 100) aus Lävulinsäure durch Reduction in alkalischer Lösung. Wir machten hiebei die Erfahrung, dass selbst nach vierwöchentlichem Extrahieren der wässerigen Lösung noch erhebliche Mengen Lacton in den Äther giengen. Auch mussten wir bei der Zersetzung des γ-oxyvaleriansauren Natriums statt der Salzsäure der Vorschrift Schwefelsäure anwenden, da wir die Erfahrung machten, dass trotz sorgfältiger Reinigung mit Pottasche das Lacton noch Spuren von Salzsäure energisch zurückhält, die eine Reaction mit Zinkäthyl vortäuschten. Das Lacton wurde stets mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Erster Versuch.

Da eine lebhafte Reaction der beiden Körper möglich war, verwendeten wir den bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid beschriebenen Apparat. Wir brachten 7·8 *g* Valerolacton und 10 *g* Zinkäthyl (1 Molecül auf 1 Molecül) im Kolben zusammen, konnten jedoch nach mehrtägigem Stehen keine Reaction bemerken. Der Kolbeninhalt wurde daher in einer Kohlensäureathmosphäre rasch in ein Einschmelzrohr gebracht und

im Ofen allmählich erhitzt. Bei circa 50° jedoch explodierte die Röhre unter sehr starker Detonation.

Der Versuch wurde noch zweimal gleichfalls im Einschmelzrohr wiederholt und beide Male kam es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zur Explosion. Daraus schlossen wir, dass sich beim Erwärmen ein Gas entwickle, dessen Druck die sorgfältig zugeschmolzenen Röhren zertrümmerte.

Zweiter Versuch.

Zur genaueren Beobachtung erhitzten wir Lacton und Zinkäthyl in demselben Gewichtsverhältnis im Kolben, der mit Rückflusskühler und mit Gasableitungsrohr versehen war, im Wasserbad vorsichtig bis auf 80°, wobei sich ein fester Reactionskörper ausschied. Da wir jedoch beim stärkeren Erhitzen eine lebhafte Gasentwickelung und eine Verfärbung der Masse beobachteten, unterbrachen wir das Erwärmen, weil die Annahme nahelag, dass sich das Additionsproduct zersetze. Das Gas war brennbar und hatte äthanartigen Geruch. Indes war die Bildung von Äthylen nicht ausgeschlossen; es addierte jedoch nicht Brom. Der Kolbeninhalt wurde nun unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Auffallend war der Umstand, dass sich hiebei mehr Äthan entwickelte, als nach der vorausgesetzten Reactionsgleichung möglich war. Auch gieng die Wasserzersetzung nicht wie sonst glatt vor sich, sondern einige zusammengeballte Theilchen blieben unangegriffen. Wir erhitzten daher durch einige Minuten unter Schütteln bis zum Sieden und erhielten so einen gleichmäßig vertheilten Niederschlag. Um eine allenfalls entstandene organische Zinkverbindung (etwa des Körpers:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2.C-(OH) \\ \quad\;| \qquad\qquad\qquad\;\; |\diagdown \\ \quad\;|___________O \quad C_2H_5, \end{array}$$

der vielleicht sauren Charakter haben konnte), zu zerlegen, erhitzten wir durch kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich alles klar gelöst hatte. Nach dem Erkalten schied sich eine dünne Ölschichte an der Oberfläche ab, welche einen sehr starken, pfefferminzartigen, ketonähnlichen Geruch hatte. Wir hoben das Öl ab und extrahierten die wässerige Lösung

mit Äther. Nach dem Abdunsten hinterblieb ein intensiv riechendes Öl, welches trotz wiederholtem Fractionieren und Trocknen keinen constanten Siedepunkt zeigte. Es gieng von 167 bis 207°, dem Siedepunkt des Valerolactons, über, was vermuthen ließ, dass es durch unverändert gebliebenes Valerolacton verunreinigt sei. Um dies zu entfernen, schüttelten wir wiederholt mit Natronlauge, konnten jedoch nach jedesmaliger Behandlung aus dem Siedepunkt und der Elementaranalyse ersehen, dass wir noch immer keinen einheitlichen Körper vor uns haben.

Nachstehende Tabelle gibt darüber eine Übersicht:

Nr.	Siedepunkt	Kohlenstoff	Wasserstoff
I	190—204°	59·53	8·11
II	190—200	60·66	7·96
III	170—192	61·99	9·00
IV	170—190	63·07	9·94
V	182—186	63·29	9·01
VI	176—186	63·52	9·51
VII	170—178	68·03	9·85
VIII	167—169	69·86	10·81
IX	167—169	69·36	10·40

Es wurde jedesmal die Hauptfraction analysiert.

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass wir erst nach der siebenten Behandlung mit Natronlauge zu einem Körper gelangten, der innerhalb zweier Grade siedete und auch nach nochmaliger Reinigung sich weder im Siedepunkt noch in der Zusammensetzung wesentlich veränderte.

Der ketonartige Geruch unseres Öls, sowie der Umstand, dass es mit Bisulfit reagierte, schienen auf ein etwa gebildetes ungesättigtes Keton von der Formel $CH_3.CH=CH.CH_2.CO-C_2H_5$ hinzuweisen.

Indes musste sich unsere Annahme bei folgender vergleichenden Übersicht als unhaltbar erweisen.

Körper	Formel	Kohlenstoff	Wasserstoff
Valerolacton	$C_5H_8O_2$	60·0	8·0
Ungesättigtes Keton	$C_7H_{12}O$	75·0	10·7
Reactionsproduct	?	69·36	10·4

Daraus ist ersichtlich, dass die Verunreinigung unseres Öls thatsächlich durch Valerolacton verursacht war, da sich nach jedesmaliger Behandlung mit Natronlauge der Siedepunkt und der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von denen des Lactons gleichmäßig entfernten. Überdies wurde das auch dadurch bewiesen, dass wir die zum Schütteln verwendete Lauge mit Schwefelsäure erhitzten und mit Wasserdampf destillierten. Im Destillat konnte Valerolacton nachgewiesen werden, indem wir mit feuchtem Silberoxyd kochten und so das Lacton in oxyvaleriansaures Silber überführten. Eine Silberbestimmung des gut krystallisierenden Salzes ergab oxyvaleriansaures Silber.

Aber auch die zu den Verbrennungen VIII. und IX. verwendeten am öftesten gereinigten Partien des Öls, deren Reinheit wohl unzweifelhaft war, wiesen in ihrer Zusammensetzung einen solchen Unterschied von der der Körper $C_7H_{14}O_2$ und $C_7H_{12}O$ auf, dass diese nicht weiter in Betracht kamen.

Wir mussten also an einen anderen Verlauf der Reaction denken und wiederholten daher den Versuch.

Dritter Versuch.

Wieder konnten wir constatieren, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfindet, beobachteten aber, dass gleichzeitig mit der Ausscheidung eines festen Körpers beim Erwärmen sich constant Äthan entwickle. Wir erhitzten durch zwei Tage im kochenden Wasserbad und schließlich im Ölbad bis auf 120°, bis die Gasentwickelung aufhörte. Der Kolbeninhalt hatte sich in eine gallertartige dunkelrothe Masse verwandelt, die mit Wasser nur sehr schwach reagierte und

beim Erhitzen mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gieng und Öl abschied. Bei der Extraction mit Äther erhielten wir das Öl nach der Reinigung in besserer Ausbeute, als bei dem vorhergehenden Versuch. Der Siedepunkt war diesmal constant zwischen 167 und 169°.

Die beiden Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·1646 *g* Substanz gaben 0·4221 *g* CO_2 und 0·1617 *g* H_2O.

Daraus in 100 Theilen:

C = 69·9 H = 10·9.

II. 0·3150 *g* Substanz gaben 0·8018 *g* CO_2 und 0·2928 *g* H_2O.

Daraus in 100 Theilen:

C = 69·41 H = 10·33.

Der neue Körper konnte vielleicht aus dem Valerolacton allein bei Gegenwart von Zinkäthyl entstanden sein. Die nächstliegende Annahme war, dass sich zwei Molecüle Valerolacton unter Wasseraustritt vereinigt hatten, wobei das Zinkäthyl als wasserentziehendes Mittel wirkte und eben durch das entstehende Wasser in Äthan und Zinkhydroxyd zerlegt wurde. Eine ähnliche Reaction ist aus einer Arbeit von Fittig und Rasch[1] bekannt, die Valerolacton mit Natriumäthylat zusammenbrachten und so durch Wasserentziehung zwei Molecüle Lacton vereinigten; daraus erhielten sie durch einige später beschriebenen Operationen einen Körper, den Fittig Dimethyloxeton nannte, und der in seiner Zusammsetzung, seinem Siedepunkte, Geruch und Aussehen vollständig mit unserem Reactionsproduct übereinstimmt. Fittig gibt folgende Analysenresultate an:

	Fittigs Analysen		Unsere Analysen		Berechnet für $C_9H_{16}O_2$
	I.	II.	I.	II.	
C	68·97	69·27	69·90	69·41	69·23
H	10 30	10·28	10·90	10·33	10·25

[1] Ann., 256, S. 130.

Fittig gibt den Siedepunkt mit 169·5° (i. D.), *Volhard*,[1] der den Körper auf anderem Wege erhielt, mit 167 bis 169° (uncorr.) an. Wir fanden ebenfalls 167 bis 169° (uncorr.).

Die Identität unseres Körpers mit Dimethyloxeton wird durch die folgenden Reactionen bewiesen:

1. *Das Verhalten gegen Natriumbisulfit* stimmt mit dem von *Fittig* beobachteten vollständig überein: »Das Öl löst sich in einer concentrierten Natriumbisulfitlösung bei starkem Umschütteln langsam zu einer trüben dickflüssigen Masse auf«.

2. *Mit ammoniakalischem Silbernitrat* liefert es, wie dort, nach Zusatz von einem Tropfen Natronlauge einen sehr deutlichen Silberspiegel.

3. *Verhalten gegen Brom.* Zu der Schwefelkohlenstofflösung ließen wir Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlen in einer Kältemischung zutropfen. Es trat Entfärbung ein, jedoch schon beim ersten Tropfen deutliche Bromwasserstoffentwickelung; beim Abdunsten hinterblieb eine schmutzige rothbraune Masse. Genau ebenso beschreibt *Fittig* die Einwirkung von Brom auf das Dimethyloxeton.

4. *Löslichkeitsverhältnisse.* Es ist mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser nicht ganz leicht löslich.

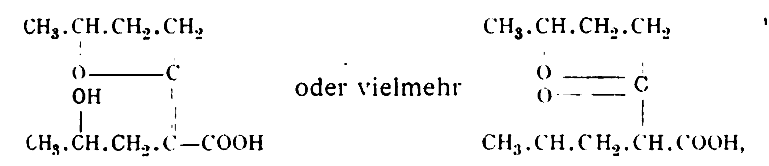
5. *Der Geruch* stimmt mit dem angegebenen, angenehm terpentinartigen überein; auch ist das Öl eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Das Dimethyloxeton dürfte sich in ähnlicher Weise, wie bei *Fittig*, bei uns folgendermaßen gebildet haben:

```
                                                              CH3.CH.CH2.CH2
CH3.CH.CH2.CH2                                                    |      |
    |      |                                                      O ---- C
    O ---- C  O               C2H5                                       ||
                   + Zn <            = ZnO + 2 C2H6 + CH3.CH.CH2.C
CH3.CH.GH2.C  H2              C2H5                                |      |
    |      |                                                      O ---- CO
    O ---- CO
```

Dieser Körper, das Divalolacton, mit Wasser und Zinkhydroxyd (bei *Fittig* mit Ätznatron) gekocht, gibt durch Wasseranlagerung Divalonsäure:

[1] Ann., 267, S. 91.



die dann beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure abspaltet und in das Dimethyloxeton übergeht:

$$
\begin{array}{l}
CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\
\quad | \qquad\quad | \\
\quad O \text{———} C \\
\quad O \text{— —} \\
\quad | \\
CH_3.CH.CH_2.CH_2
\end{array}
$$

Um diesen Reactionsverlauf einwandfrei zu beweisen, stellten wir einen neuerlichen Versuch an in der Absicht, das Zwischenproduct, die Divalonsäure, zu fassen.

Vierter Versuch.

Wir brachten 10 *g* Zinkäthyl mit 8 *g* Lacton zusammen und erhitzten durch 18 Stunden, zuerst im Wasserbad und dann im Ölbad bis auf 110°. Die rothbraune, fluorescierende, gallertige Masse löste sich etwas in Wasser; mit Salzsäure wurde das Divalolacton freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten erhielten wir 4 *g* Divalolacton als zähflüssiges Öl. Dieses wurde mit 2 *g* Ätznatron in 20 *g* Wasser durch 10 Stunden im kochenden Wasserbad zur Lösung gebracht, um die Wasseranlagerung zu bewirken. Dann wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Divalonsäure schied sich sofort krystallinisch ab, wurde abfiltriert und die wässerige Lösung noch mit Äther extrahiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir die Säure in weißen kleinen Krystallen, die den richtigen Schmelzpunkt von 129° zeigten.

Die Analyse des gut krystallisierenden Silbersalzes ergab:

0·8715 *g* Substanz gaben 0·3056 *g* Ag, entsprechend 35·06% Ag (theoretisch für $C_{10}H_{15}O_4Ag = 35 \cdot 18\%$).

Wir hatten also thatsächlich Divalonsäure bekommen.

b) Butyrolacton.

Die Darstellung des Butyrolactons erfolgte zuerst nach der Vorschrift von Chanlaroff[1] durch Säurespaltung des Oxäthylessigesters. Da dieses Verfahren jedoch geringe Ausbeuten liefert, versuchten wir das von Fichter und Herbrand[2] angegebene Verfahren der Reduction des Bernsteinsäureanhydrids, mussten jedoch wegen der noch geringeren Ausbeute auf das erstere zurückgreifen.

7 *g* Lacton wurden mit 10 *g* Zinkäthyl zusammengebracht. Da selbst nach 14tägigem Schütteln in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde erwärmt, wobei sich sofort Gasentwickelung zeigte. Wir nahmen daher einen ähnlichen Reactionsverlauf wie beim Valerolacton an und behandelten nach den diesbezüglichen Erfahrungen weiter. Nach 18stündigem Erhitzen bis auf 120° wurde zuerst mit Natronlauge gekocht, dann mit Schwefelsäure angesäuert und solange erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhörte.

Es wurde mit Äther extrahiert und hinterblieben circa 4 *g* eines charakteristisch terpentinartig riechenden Körpers, der mit Natronlauge gereinigt constant zwischen 157 bis 159° (uncorr) übergieng. Auch dieser gab den deutlichen Silberspiegel.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1911 *g* Substanz gaben 0·4578 *g* CO_2 und 0·1597 *g* H_2O.

Daraus für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C	65·34	65·62
H	9·29	9·36

Wir hatten also das dem Butyrolacton entsprechende Oxeton:

```
CH2.CH2.CH2
|         |
O-------- C
O--------
|         |
CH2.CH2.CH2
```

erhalten.

---

[1] Ann., 226, S. 325.

[2] Berl. Ber., 29 II, S. 1192.

c) Phtalid.

Darstellung nach Wislicenus[1] durch Reduction des Phtalsäureanhydrids.

Wir brachten 10 *g* Zinkäthyl mit 11 *g* Phtalid (1 Molecül auf 1 Molecül) im Kolben zusammen, ohne nach längerem Stehen und selbst bei Erwärmung eine Reaction wahrnehmen zu können. Wir füllten daher rasch in ein Einschmelzrohr ein und erhitzten durch zwei Tage bis auf 170°.

Obzwar sich der Inhalt dunkel gefärbt hatte, konnten wir doch nach der Wasserzersetzung und Extraction mit Äther fast quantitativ unser Abgangsproduct zurückerhalten, wovon wir uns durch Siedepunktbestimmung und Verbrennung überzeugten.

Durch die Beobachtung dieser Reactionen wurde unzweifelhaft festgestellt, dass das Brücken-O unter keiner Bedingung als Angriffsstelle für Zinkäthyl dienen könne, sodass das Ausbleiben der Reaction bei sauerstoffhaltigen Körpern wohl auf eine derartige Sauerstoffbindung hinweist. Dieses Verfahren kann also zu einem Constitutionsbeweis einwandfrei benützt werden. Die Thatsache, dass die Säureanhydride nur mit der einen CO-Gruppe reagieren, ist bei so symmetrisch gebauten Körpern immerhin auffallend. Indes wurde beispielweise beim Chlorieren von Äthyläther von Lieben eine ähnliche Erscheinung des unsymmetrischen Einwirkens beobachtet. Es scheint eben die Symmetrie der Constitution gleich beim Beginn der Reaction gestört zu werden.

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren hochverehrten Lehrern Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die Rathschläge und die Unterstützung, die sie uns im Verlaufe unserer Arbeit zutheil werden ließen, unseren allerwärmsten Dank aussprechen.

[1] Berl. Ber., 17, S. 2181.

Über die Spaltungsproducte des Eiweißes bei der Verdauung.

III. Mittheilung.

Über das sogenannte Amphopepton

von

Dr. **Sigmund Fränkel** und Dr. **Leo Langstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Der Begriff »Pepton« ist im Laufe der Jahre ungemein eingeschränkt worden. Während Meissner unter Pepton das Verdauungsproduct überhaupt, welches bei der Einwirkung von Pepsin und Salzsäure aus Eiweiß entsteht, verstanden hat, schränkte Brücke diesen Begriff dahin ein, dass er mit dem Ausdrucke »Pepton« nur diejenige Substanz bezeichnete, welche bei der Neutralisation der Lösung des mit Pepsin-Salzsäure verdauten Eiweißes nicht herausfiel und die mit Essigsäure und Ferrocyankalium keine Fällung mehr gab. Durch die Untersuchungen Kühnes stellte es sich heraus, dass das Brücke'sche Pepton sich noch weiter trennen lasse und zwar durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz und späterhin mit Ammonsulfat. Man erhielt auf diese Weise einerseits Substanzen, die in concentrierten Ammonsulfatlösungen unlöslich waren (Albumosen) und solche, die bei jeder Reaction in Ammonsulfat löslich waren (Pepton). Entfernte man aus der Lösung das Ammonsulfat, was Kühne auf eine sehr umständliche Art bewirkte, so gelangte man zu einem Körper, der so hygroskopisch war wie Phosphorsäureanhydrid. Diese, Amphopepton genannte, Substanz gab alle Farbenreactionen

der Eiweißkörper, während die Eiweißfällungsmittel fast völlig versagten. Die Kühne'sche Vorstellung, ebenso wie die seines Schülers Neumeister geht dahin, dass bei der Verdauung das Eiweiß durch eine Reihe von Zwischenstufen, als welche die Albumosen angesehen werden, schließlich in Amphopepton, das letzte Verdauungsproduct verwandelt wird. Nur eine Deuteroalbumose wurde von Neumeister ebenfalls als Endproduct der Pepsinverdauung angesehen. Wie aus dem Folgenden zu entnehmen sein wird, lassen sich weder die Angaben, noch die Schlussfolgerungen Kühnes weiterhin aufrecht erhalten.

Wenn man Amphopepton mit Trypsin verdaut, so erhält man nach Kühnes Angaben Leucin, Tyrosin und Antipepton. Da Kühne dem Amphopepton auch die Millon'sche Reaction zuschreibt, so ist daraus zu erschließen, dass in den von ihm untersuchten Präparaten der hydroxylierte, aromatische Complex des Tyrosins enthalten war. Aber schon Kühne war es aufgefallen, dass eine Amphopeptonlösung, mit Kali und einem Bleisalz gekocht, keine Schwefelbleireaction gab, ein Umstand, der von einem von uns des weiteren untersucht wurde. Daraus war zu erschließen, dass beim Amphopepton der Complex der Amidothiomilchsäure (Cystin) fehlt.

Die Untersuchungen von Schrötter haben gezeigt, dass durch Säuren entstandene Peptone schwefelfrei sind, was einer von uns (F.) für das durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure gewonnene Pepton nachzuweisen in der Lage war. Aus dem mittels Ammonsulfat oder mittels Alkohol aus dem Gemenge der Verdauungsproducte isolierten Pepton konnte durch weitere Trennung ein völlig schwefelfreier Körper erhalten werden. Es musste also das Kühne'sche Pepton schon nach dieser Untersuchung aus mindestens zwei Substanzen bestehen: Aus einem Körper, welcher noch den festgebundenen, sogenannten Taurin-Schwefel, nicht aber die Sulfhydrylgruppe enthält und der in geringerer Quantität vorhanden, und aus einem zweiten Körper, dem eigentlichen Pepton, welches überhaupt schwefelfrei ist. Schon aus diesen Untersuchungen war zu ersehen, dass das Amphopepton weder eine einheitliche Substanz, noch eine Gruppe von naheverwandten chemischen Substanzen darstellt, sondern dass wir es hier mit mindestens zwei chemisch stark

differenten Körpern, einem schwefelfreien und einem schwefelhaltigen, zu thun haben.

Die Untersuchungen von Pick führten aber dazu, noch weitere Differenzierungen im Amphopepton anzunehmen. In einer älteren Untersuchung hat der eine von uns gezeigt, dass Pepton mit Bromwasser, sowie mit Jod-Jodkaliumlösung unlösliche Verbindungen gibt. Pick hat diese Eigenschaft benützt, um aus der mit Ammonsulfat gesättigten Peptonlösung nach Abscheidung der Albumosen die Peptone als Jodverbindungen zu fällen. Es gelingt dies soweit, dass man nach der Ausfällung mit Jod-Jodkalium im Filtrate kaum mehr eine Andeutung einer Biuretreaction erhält. Der Jodpeptonniederschlag löst sich zum Theile in Alkohol, zum Theile ist er in diesem unlöslich. Der unlösliche Antheil wurde von Pick als Pepton *A*, der in Alkohol lösliche Antheil als Pepton *B* bezeichnet. Beide Peptone geben die Biuretreaction, aber keines von beiden enthält bleischwärzenden Schwefel. Die Millon'sche Reaction fällt beim Pepton *A* sehr schwach aus, beim Pepton *B* gelingt sie überhaupt nicht, so dass vielleicht in dem einen Pepton die Tyrosingruppe gar nicht vorhanden ist. Doch war die Möglichkeit gegeben, dass die Millon'sche Reaction aus dem Grunde bei den Präparaten von Pick nicht aufgetreten ist, weil bei diesen Körpern der Hydroxylwasserstoff der Oxyphenylgruppe durch Jod ersetzt war und so diese Gruppierung bei der charakteristischen Millon'schen Reaction sich nicht verrieth. Eine Analogie hiefür wäre das Verhalten der Einwirkungsproducte von Halogen auf Eiweiß, wie sie uns durch die Untersuchung von Hopkins und Brook (Journal of Physiology, XXII, 195) und Hofmeister (Zeitschrift für physiologische Chemie, 1898, XXIV, 167) bekannt worden sind. Diese Präparate geben ebenfalls keine Millon'sche Reaction, obwohl naturgemäß die Tyrosingruppe bis auf den Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch Halogen in diesen Körpern intact geblieben und vorhanden ist. Dass der aromatische Kern nach wie vor in diesen Producten vorhanden war, zeigt ja der positive Ausfall der Xanthoproteïnreaction bei den Präparaten von Hopkins und Brook. Eine weitere Analogie zeigt auch das Verhalten des Dibromtyrosins dem Millon'schen Reagens

gegenüber, welches gar keine Farbenreaction zeigt, im Gegensatze zur prachtvollen Rothfärbung des Tyrosins selbst. Von der Untersuchung der Halogenderivate war also eine Lösung dieser Frage, ob der aromatische Complex des Tyrosins im Amphopepton enthalten ist, nicht zu erhoffen. Späterhin hat Zunz (Zeitschrift für physiologische Chemie, XXVII, 219) in einem Versuche, bei welchen die Albumosen statt mit Ammonsulfat mit Zinksulfat entfernt wurden, die beiden Pick'schen Fractionen nach Abscheidung des Zinksulfates durch bloße Trennung mittels Alkohol erhalten. Doch stimmten die so erhaltenen Körper nicht mit denen von Pick überein. Das alkohollösliche Pepton *B* gibt nach Angaben von Zunz im Gegensatze zu Pick die Millon'sche Reaction und die Xanthoproteïnreaction.

Wie Pick, findet auch Zunz, dass nur das Pepton *A* die Molisch'sche Reaction gibt.

Allgemeiner Theil.

Es ist uns gelungen, durch Verfahren, die im experimentellen Theile beschrieben sind, das sogenannte Amphopepton Kühnes in chemisch ganz differente Körper zu trennen, wodurch erwiesen ist, dass das Kühne'sche Amphopepton, beziehungsweise die in Ammonsulfat löslichen Producte der peptischen Verdauung der Eiweißkörper keineswegs eine einheitliche Substanz, oder ein Gemenge chemisch ähnlicher oder naheverwandter Substanzen ist, sondern sich als Gemenge chemisch durchaus verschiedener Substanzen charakterisieren lässt. Durch unsere Untersuchungen lassen sich verschiedene bestimmte chemische Charakteristica dieser Substanzen feststellen.

Wir haben gefunden, dass das sogenannte Amphopepton Kühnes sich vorerst durch Alkohol in zwei Fractionen zerlegen lässt.

Die alkohollösliche Fraction gibt weder die Millon'sche Reaction, noch die Reaction mit Salpetersäure und Natronlauge (Xanthoproteïnreaction). Ebensowenig gibt sie die Molisch'sche Reaction mit α-Naphtol und Schwefelsäure. Mit Alkali und Bleilösung lässt sich in der Siedehitze kein Schwefelblei

erzeugen. Von den charakteristischen Farbenreactionen der Eiweißkörper gibt die alkohollösliche Peptonfraction nur mehr eine einzige, und zwar die Biuretreaction. Unsere Analysen haben aber gezeigt, dass diese alkohollösliche Fraction festgebundenen Schwefel, wenn auch nicht in wesentlichen Mengen enthält. Es ist uns nun gelungen, diese alkohollösliche Fraction weiter zu trennen und zu zeigen, dass sich der schwefelhaltige Antheil von dem schwefelfreien scheiden lässt, wenn man nach Baumann-Schotten benzoyliert und die Benzolverbindung mit Äther aufnimmt. In den Äther geht bis auf minimale Spuren nur der schwefelfreie Antheil über. Aus diesem Grunde müssen wir annehmen, dass die alkohollösliche Fraction des Peptons ein Gemenge von mindestens zwei chemisch verschiedenen Substanzen ist. Die eine Substanz, welche in geringerer Menge vorhanden ist, enthält Schwefel in fester Bindung und ist als die Muttersubstanz des Taurins anzusehen. Die Hauptmenge der alkohollöslichen Fraction besteht aber aus einem zweiten Körper, welcher eine ätherlösliche Benzoylverbindung gibt. Dieser Körper zeigt von allen Eiweißreactionen nur die Biuretreaction. Es fehlt ihm der aromatische Complex des Tyrosins und ebenso die Kohlehydratgruppe. Ferner ist er völlig schwefelfrei. Es lässt sich daher dieser alkohollösliche, schwefelfreie Körper als ein den Protaminen, den nach Kossels Anschauungen einfachsten Eiweißkörpern, nahestehender ansehen, da von den bekannten Gruppierungen im Eiweiße nur mehr diejenigen in dieser Substanz nachweisbar sind, welche ihre Anwesenheit durch die sogenannte Biuretreaction verrathen. Doch gibt diese Substanz im Gegensatze zu den Protaminen kein leicht krystallisierendes Chlorhydrat. Leider reichten unsere Substanzmengen nicht aus, um zu untersuchen, ob nicht irgend ein anderer aromatischer Complex in dieser Substanz zu finden wäre, wogegen aber der negative Ausfall der Xanthoproteïnreaction sehr spricht. Aus welchen tiefsten Spaltungsproducten des Eiweißes dieser schwefelfreie Körper besteht, sollen weitere von uns in Aussicht genommene Untersuchungen zeigen.

Die in Alkohol unlösliche Fraction zeichnet sich besonders durch den intensiven Ausfall der Molisch'schen Reaction

aus. Wir konnten aber experimentell nachweisen, dass die Molisch'sche Reaction nicht dem alkoholunlöslichen Pepton angehört, sondern dass die alkoholunlösliche Fraction mindestens aus zwei Substanzen besteht, die eine Substanz gibt die Biuretreaction und die Millon'sche Reaction, sowie die Xanthoproteïnreaction, während wir die andere Substanz für identisch halten mit dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Albamin, dem stickstoffhaltigen Kohlehydratcomplex des Eiweißes. Dass das Pepton die Kohlehydratgruppe nicht etwa enthält, sondern nur mit derselben vermengt ist, konnten wir demonstrieren, indem wir nach dem Alkoholverfahren das Pepton, welches die Millon'sche Reaction gibt, darstellten, welches dann die Molisch'sche Kohlehydratreaction nicht mehr gab. Dass das Pepton *A* von Pick und Zunz, sowie die alkoholunlösliche Fraction, welche wir darstellten, noch Kohlehydrat enthält, lässt sich aus dem Grunde leicht erklären, weil durch Ammonsulfat das Albamin mit den Deuteroalbumosen nicht völlig herausfällt und wegen seiner Unlöslichkeit in starkem Alkohol, dann mit dem in Alkohol schwerlöslichen Pepton gemengt, präcipitiert.

Experimenteller Theil.

Bei unseren Untersuchungen haben wir vor allem die Absicht verfolgt, möglichst aschefreie Präparate zu erlangen, welche eventuell für elementar-analytische Zwecke benützt werden könnten. Wir giengen bei unseren Versuchen vom Hühnereiweiß aus, einzelne Präparate wurden auch aus Witte-Pepton dargestellt, aber wir benützten letzteres nur, um unsere Versuche in größerem Maßstabe zu wiederholen. Das von den Globulinen befreite Eiweiß wurde durch Coagulation und Abpressen, sowie durch Auskochen mit Wasser in der gleichen Weise gereinigt, wie es in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben wurde. So dargestelltes Eiweiß, von dem wir aus 200 *g* Albumin circa 120 *g* erhielten, wurde mit zweipromilliger Salzsäure und reinstem Pepsin durch 16 Tage verdaut. Während dieser Zeit wurde öfters Salzsäure zugefügt, sobald es sich herausstellte, dass eine Probe die Phloroglucin-Vanillinreaction

nicht mehr gab. Hierauf wurde der Verdauungsact solange fortgesetzt, bis die hinzugefügte Salzsäure verbraucht war.

a) Darstellung von Pepton mittels Ammonsulfat.

Die Verdauungsflüssigkeit wurde mit Ammonsulfat bei saurer und neutraler Reaction in der Siedehitze abgesättigt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen 96procentigen Alkohols versetzt. Die alkoholische Lösung wurde abgehoben und abdestilliert, wo dann noch eine weitere Krystallisation von Ammonsulfat, wenn auch in geringerer Menge, erfolgt. Nach dem Absaugen des Syrups von den Ammonsulfatkrystallen wurde ersterer in absoluten Alkohol gegossen. Der absolute Alkohol scheidet einen Körper ab, der in intensiver Weise die Molisch'sche Reaction, sowie die Millon'sche und die Biuretreaction gibt. Die alkoholische Lösung wird mit Äther gefällt und zur Entfernung der letzten Spuren von Ammonsulfat nochmals mit Alkohol gereinigt. Dieser Körper zeigt folgende Reactionen:

Er gibt mit Kali und Kupfervitriol eine prachtvolle Biuretreaction. Die Millon'sche Reaction, sowie die Salpetersäurereaction fallen negativ aus. Ebenso fällt die Kohlehydratreaction von Molisch gänzlich negativ aus. Auch der bleischwärzende Schwefel mangelt dieser Substanz. Mit Kupfersalzen gibt sie keinen Niederschlag, während die Alkaloidreagentien einen solchen hervorrufen. Bromdämpfe und Jod-Jodkaliumlösungen geben einen reichlichen Niederschlag. Beim Benzoylieren nach Baumann-Schotten erhält man einen festen Körper. Die frische Benzoylverbindung löst sich größtentheils in Äther auf. Wenn man die ätherische Lösung verdunsten ließ und den Rückstand mit Kali und Salpeter schmolz, hierauf mit Salzsäure mehrmals abrauchte, so konnte man in der so erhaltenen Salzlösung höchstens unwägbare Spuren von Bariumsulfat mittels Chlorbarium fällen.

Um unsere verschiedenen Präparate frei von dem schwer entfernbaren Ammonsulfat zu erhalten, giengen wir in der Weise vor, dass wir in einem Theile der vacuumtrockenen Substanz den Gehalt an Schwefelsäure bestimmten, hierauf die ganze Substanz in Wasser lösten und mit der berechneten

Menge Barytwasser in der Siedehitze die Schwefelsäure fällten. Die wässerige Lösung war nun frei von Schwefelsäure und Barium. Wir machten hiebei die Beobachtung, dass die ganz aschearmen Präparate, welche wir auf diese Weise erzielen konnten, und die früher, so lange sie noch Asche enthielten, im absoluten Alkohol sich lösten, selbst in siedendem Alkohol nur schwer löslich waren, dass also die Salze die Löslichkeit des Peptons der zweiten Fraction in Alkohol befördern.

b) **Darstellung des Peptons durch Alkohol und Äther.**

Die Verdauungsflüssigkeit wurde ohne Neutralisation im Vacuum zum Syrup verdampft, der Syrup mit 96procentigem Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung mit Äther gefällt, die Fällung in absolutem Alkohol gelöst und wieder mit Äther gefällt. Man erhält auf diese Weise eine Substanz, welche in Wasser leicht und klar löslich ist und sich als keineswegs hygroskopisch erweist. Die Lösung gibt mit Ammonsulfat keine Trübung. Die Substanz gibt weder die Molisch'sche, noch die Millon'sche, noch die Sulfhydrylreaction, hingegen enthält sie noch festgebundenen Schwefel. Die Benzoylverbindung dieser Substanz erwies sich aber ebenfalls als schwefelfrei. Wenn man Witte-Pepton in der Weise verarbeitet, dass man es mit der vierfachen Menge absoluten Alkohols eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler kocht, dann durch einen Heißwassertrichter filtriert und das Filtrat erkalten lässt, so trübt sich die Flüssigkeit und ein Niederschlag setzt sich ab. Dieser Niederschlag gibt in Wasser gelöst mit Ammonsulfat keine Fällung, erzeugt keine Kohlehydratreaction nach Molisch, ist frei von bleischwärzendem Schwefel, doch gibt diese Substanz sowohl die Biuretreaction, als auch die Reaction nach Millon. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine Substanz, die ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern ist. Die eine Substanz lässt sich durch Ammonsulfat aussalzen, während die andere — das Pepton — in gesättigter Ammonsulfatlösung gelöst bleibt. Die ausgesalzene Albumose enthält ebenfalls keine Kohlehydratgruppe, wie es der negative Ausfall der Molisch-Reaction beweist.

Wenn man Eiweiß, statt mit Salzsäure, mittels Phosphorsäure verdaut, hierauf mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und nach dem Abfiltrieren die Lösung eindampft und das Pulver, welches man beim Trocknen erhält, in der Kälte mit 96 procentigem Alkohol schüttelt, den Alkohol aus der Peptonlösung abdestilliert und den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, so erhält man ein durch Ammonsulfat nicht fällbares Pepton, welches die beiden beschriebenen Fractionen enthält, da es die Millon'sche Reaction in exquisiter Weise gibt. Hingegen zeigt dieses Pepton keine Kohlehydratreaction. Es enthält aber noch festgebundenen Schwefel.

Auch dieses durch Verdauung mit Phosphorsäure dargestellte Pepton lässt sich durch Benzoylieren von der anhängenden schwefelhaltigen Substanz befreien.

Bei allen unseren Prüfungen auf Schwefelgehalt wurden 3 bis 4 *g* der Benzoylverbindung mit Kali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und mehrmals mit Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Selbst nach mehrtägigem Stehen der mit Chlorbarium versetzten verdünnten Lösung setzten sich nur Spuren von Bariumsulfat ab.

Für die Theorie der Verdauung sind unsere Befunde von großem Interesse.

Es ist uns gelungen zu zeigen, dass das sogenannte Amphopepton ein Gemenge von vier Körpern ist, die chemisch ganz different sind, welche aber alle zusammengenommen nur die Reactionen einiger im Eiweiß enthaltener Gruppen zeigen, keineswegs aber aller. Daraus geht hervor, dass gar keine Möglichkeit besteht, das gesammte Eiweißmolecül in Pepton zu verwandeln, dass also einige Albumosen ebenso Endproducte der Verdauung sind wie die unter »Pepton« verstandenen Körper.

Es wird daraus auch verständlich, warum man bei allen Verdauungsversuchen so große Mengen von Albumosen und relativ wenig Pepton erhält, während man ja das Gegentheil nach der Kühne'schen Theorie erwarten müsste.

Die Anschauung von Kühne und Neumeister, dass die Albumosen Zwischenstufen der Verdauung, Pepton aber das Endproduct, lässt sich nicht weiter aufrecht erhalten. Ein solcher Unterschied besteht zwischen Pepton und Albumosen nicht.

Es entsteht aus dem Eiweiß durch Verdauung mit Pepsin und Salzsäure nicht etwas Gleichartiges, das Pepton, sondern das Eiweißmolecül wird durch diese hydrolytische Spaltung in chemisch ganz differente Bruchstücke aufgespalten, die chemisch verschiedene Theile (Gruppen) des Eiweißmolecüles enthalten.

Es wird uns durch eine solche Auffassung klar, dass der Zweck der Verdauung nicht etwa der ist, Eiweiß in Lösung zu bringen, wie man zuerst angenommen, oder in gleichmäßige Bruchstücke zu verwandeln, sondern der Organismus zerlegt durch die peptische (und tryptische) Verdauung das Eiweißmolecül soweit, dass dann die Möglichkeit geboten ist, aus diesen Bruchstücken etwas Neues, und zwar die dem Organismus eigenthümlichen Eiweißkörper aufzubauen.

Wie aus den neueren Untersuchungen der Hofmeister'schen Schule, Kossels und Kutschers, hervorgeht, enthalten die verschiedenen Eiweißkörper thierischen und pflanzlichen Ursprunges von den letzten Spaltungsproducten des Eiweißes sehr differente Mengen. Einmal ist Tyrosin reichlich in den Spaltungsproducten zu finden, ein anderesmal in sehr geringen Mengen. Ebenso wechseln die schwefelhältigen Spaltungsproducte in ihrer Quantität in den einzelnen Eiweißkörpern sehr ab. Viele Eiweißkörper enthalten die Albamingruppe, ein so wichtiges Nahrungsmittel wie das Caseïn enthält keine Spur von diesem Kohlehydratcomplex. Auch die Hexonbasen weisen bedeutende Differenzen in der Quantität auf, mit welcher sie sich an dem Aufbaue der verschiedenen Eiweißkörper betheiligen.

Trotzdem wird aus diesen verschiedenen, dem Organismus als Nahrung zugeführten Eiweißkörpern immer etwas gleichmäßig Gebautes und bei wechselnder Nahrung Identisches geschaffen: die dem betreffenden Organismus eigenthümlichen Eiweißkörper. Wir sehen also, dass der Vorgang der Verdauung zu vergleichen ist dem Zusammenreißen eines großen Gebäudes, aus dessen einzelnen Bestandtheilen ein neues

Gebäude, aber mit einer anderen Architektonik aufgebaut werden soll. Auch hier werden nicht nur Segmente des Gebäudes anders gestellt, sondern alles völlig abgebrochen und aus den einzelnen verwertbaren Bestandtheilen, welche in den neuen Plan passen, etwas Neues aufgebaut.

Eine solche Anschauung über das Wesen der Verdauung hat zur Voraussetzung, dass in der Darmwandung eine so complicierte Synthese wie die eines neuen Eiweißkörpers aus den tiefsten Spaltungsproducten der verschiedenen dem Organismus als Nahrungsmittel zugeführten Eiweißkörper vor sich geht. Sie allein kann uns aber erklären, warum unser Organismus Eiweißkörper, wie z. B. die Pflanzenglobuline, bei denen die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Spaltungsproducte von denen der thierischen Eiweißkörper stark differieren, so schlecht ausnützt. Ferner wird es uns erklärlich, warum Albumoide wie der Leim, dem die Tyrosingruppe fehlt, trotz der leichten Verdaulichkeit in unserem Organismus, trotz des sonst ähnlichen Baues, nicht die Rolle eines Eiweißkörpers spielen kann und Eiweiß in der Nahrung nicht zu ersetzen vermag.

Über einige Derivate des Oxyhydrochinon-triäthyläthers

von

E. Brezina.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Während die Äther des Pyrogallols und insbesondere des Phloroglucins ziemlich genau studiert sind, gilt dies keineswegs ebenso von jenen des Oxyhydrochinons. Von Derivaten dieser Äther kennt man nur einen Dinitrotrimethyläther.[1] Der Grund liegt wohl vor allem in der umständlichen Art der bisherigen Darstellungsmethoden.[2] Vom Oxyhydrochinon selbst giengen J. Herzig und S. Zeisel[3] aus, indem sie dasselbe mit Jodäthyl und Kali alkylierten; sie erhielten als kaliunlöslichen Theil ein braunes Öl, das aber auch bei Einstreuen von Oxyhydrochinontriäthyläther nicht erstarrte. Nun ist jetzt durch die Reaction von J. Thiele[4] das Oxyhydrochinontriacetat leicht und sehr rein in größerer Menge zu erlangen. Mit diesem nahm ich die Versuche von Herzig und Zeisel auf, indem ich dasselbe in einer Operation mit Kali verseifte und mit diesem und Jodäthyl alkylierte. Das Nähere über das Verfahren und die Resultate soll demnächst veröffentlicht werden; hier sei nur das auf den Triäthyläther bezügliche angeführt.

---

[1] Berl. Ber., XXI, 606.

[2] W. Will, Berl. Ber., XVI, 2114; W. Will und K. Albrecht, Berl. Ber., XVII, 2108; W. Will und W. Pukall, Berl. Ber., XX, 1133; O Wiesinger, Monatshefte für Chemie, XXI, 1017.

[3] Monatshefte für Chemie, X, 144.

[4] Berl. Ber., XXXI, 211.

Oxyhydrochinontriäthyläther.

Bei der Äthylierung resultierte als kaliunlöslich ein Öl, das im Vacuum destilliert wurde. Aus dem Destillate schieden sich bei 0° größere Mengen eines festen krystallisierten Körpers ab, die bei derselben Temperatur abgesaugt wurden und, mit etwas Alkohol nachgewaschen, den Schmelzpunkt 33° (im zugeschmolzenen Röhrchen) zeigten; Will gibt für den Oxyhydrochinontriäthyläther den Schmelzpunkt 34° an.

0·1487 *g* Substanz gaben 0·4995 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$
OC_2H_5	64·42	64·31

Der Körper ist also Oxyhydrochinontriäthyläther. Er wird mit concentrierter Schwefelsäure in der Kälte roth, in der Hitze grün, wobei die Säure theilweise zu Schwefeldioxyd reduciert wird.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden so 10 bis 20% der Theorie rein gewonnen. Es ist aber jedenfalls in dem Öle weit mehr Triäther enthalten, wie seinerzeit nachgewiesen werden wird.

Es scheint sich Oxyhydrochinon im Gegensatz zum Brenzkatechin und Hydrochinon, die nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel nur die echten Äther liefern, und zum Phloroglucin, bei dem nur Pseudoäther nachgewiesen werden konnten, wie Resorcin, symmetrisches Orcin, Diresorcin und Pyrrogallol zu verhalten. Da mir größere Mengen des Oxyhydrochinontriäthyläthers zur Verfügung standen, unternahm ich es, zur besseren Charakterisierung dieser Substanz einige Derivate derselben darzustellen.

Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

Der Triäther lässt sich ungemein leicht nitrieren, selbst mit verdünnter Salpetersäure. Es wurden 5 *g* des Äthers mit 30 cm^3 Wasser und 10 cm^3 concentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der Äther schmilzt und färbt sich

roth; nach kurzer Zeit vom Wasserbade genommen, erstarrt das Öl. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte das Product den constanten Schmelzpunkt 108 bis 109° (uncorr.). Die Analysen zeigen einen Mononitrotrioxybenzoltriäthyläther an.

0·2002 *g* Substanz gaben 9·8 *cm*³ Stickstoff bei 16° und 750·3 *mm*.
0·1507 *g* Substanz gaben 0·4178 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_3$
N	5·54	5·50
OC_2H_5	53·83	53·34

Der Körper ist in Äther, Eisessig, Benzol und Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in gelben Nadeln.

Er entsteht in obiger Reaction in 60- bis 70procentiger Ausbeute (roh). Reiner und in besserer (bis zu 80procentiger) Ausbeute erhält man den Körper auf folgende Weise: Es werden 2 *g* des Triäthyläthers in 10 *cm*³ Eisessig gelöst und allmählich 2 *cm*³ concentrierte Salpetersäure (in 8 *cm*³ Eisessig gelöst) hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird zuerst roth, dann wieder heller; man gießt in Wasser, wobei der Nitrokörper als hellgelber Niederschlag ausfällt.

Stellungsnachweis.

Nachdem beim Nitrieren von 1, 2, 3-Triäthoxybenzol[1] 1,2,3-Triäthoxy-5-Nitrobenzol entsteht, so war im vorliegenden Falle ein 1,2,4-Triäthoxy-5-Nitrobenzol zu erwarten. War dies wirklich der Fall, so konnte man möglicherweise aus dem Reductionsproducte durch Oxydation zu einem Chinon kommen. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren.

10 *g* des Nitrokörpers wurden mit circa 50 *g* 80procentigem Zinnchlorür und 80 *g* concentrierter Salzsäurelösung unter Hinzufügen von etwas Eisessig auf 50 bis 60° erhitzt; als nach einiger Zeit durch die Reaction starke Erwärmung eintrat, wurde dieselbe durch Kühlen gemildert, endlich wurde mehrere

[1] H. Schiffer, Berl. Ber., XXV, 722.

Stunden auf obgenannter Temperatur gehalten. Auch so hatte sich nicht alles gelöst; die verdünnte und vom Ungelösten abfiltrierte Lösung wurde im Vacuum eingedampft, durch Schwefelwasserstoff entzinnt, nochmals im Vacuum eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen.

Glatter als in der eben angeführten Darstellung vollzieht sich die Reduction, wenn man zum Reactionsgemische soviel Alkohol zusetzt, dass in der Wärme alles gelöst wird, und einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Doch scheint hier die Möglichkeit einer Entäthoxylierung nicht so ausgeschlossen.

Die Lösung des Amidotriäthoxybenzolchlorhydrates färbt sich an der Luft rasch violett; sie wurde auf 50 bis 60° erwärmt und von einer Eisenchloridlösung (aus sublimiertem $FeCl_3$) so lange zugesetzt, bis eine verdünnte Probe die Eisenoxydsalzreaction gab. Dabei schied sich ein massiger, dunkler Niederschlag ab, während die Lösung tiefroth erschien. Sie wurde sammt der Ausscheidung mit Essigäther mehrmals ausgeschüttelt. Aus der ersten Extraction schieden sich beim Verdunsten gelbe Nadeln aus, die mit concentrierter Schwefelsäure rothviolett wurde; die weiteren Extractionen waren dunkel und gaben mit demselben Reagens eine intensive Blaufärbung; sie wurden mit der ersten nicht vereinigt. Die erste wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiert; es resultierte so eine äußerst geringe Quantität von schwefelgelben Kryställchen vom Schmelzpunkte 186° (uncorr.). R. Nietzki und F. Rechberg[1] geben für das 2,5-Diäthoxychinon den Schmelzpunkt 183° an. Der Körper löste sich, wie auch die citierten Autoren angaben, in concentrierter Schwefelsäure mit rother Farbe auf und sublimiert theilweise unzersetzt unter Verbreitung eines Vanillegeruches, der übrigens auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung, mit welchem Solvens das Chinon etwas flüchtig ist, bemerkbar ist. Da nach der Art der Darstellung und den Eigenschaften ein Chinon vorlag, so war nur zu entscheiden, ob 2,5-Diäthoxychinon oder durch Entäthoxylierung 2,5-Dioxychinon entstanden war. Dies geschah durch die Äthoxylbestimmung.

[1] Berl. Ber., XXIII, 1213.

0·088 *g* Substanz gaben 0·2692 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5	47·77	45·98

Es liegt also das 2,5-Diäthoxychinon vor, und der Nitrokörper ist demnach 1,2,4-Äthoxy-5-Nitrobenzol. Die Reduction und Oxydation vollzieht sich nach nebenstehendem Schema.

OC_2H_5, OC_2H_5, NO_2, OC_2H_5 → OC_2H_5, OC_2H_5, NH_3Cl, OC_2H_5 → OC_2H_5, $=O$, $O=$, OC_2H_5

Weitere Nitrierungsversuche.

Es wurden auch Versuche gemacht, höher nitrierte Körper darzustellen, von denen der Dinitrooxyhydrochinontriäthyläther wegen seiner Beziehungen zum Pentaoxybenzol von Interesse wäre. Es war auch Aussicht vorhanden, den Körper zu erhalten, da betreffs des Trimethyläthers eine entsprechende Angabe von W. Will[1] vorliegt. Derselbe gibt an, bei Auflösen von Oxyhydrochinontrimethyläther in kalter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 und Auskrystallisierenlassen, ein Dinitrotrimethoxyhydrochinon erhalten zu haben, von dem er weder Reinigungsverfahren, noch Schmelzpunkt, sondern nur eine Stickstoffbestimmung mittheilt. Ich versuchte auf analogem Wege zu einem Dinitrokörper zu gelangen und gab zu 5 *g* Triäthyloxyhydrochinon allmählich 20 cm^3 einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2. Anfangs trat Reaction ein, die dann stillstand: es bildeten sich feste Klumpen von Krystallen, die, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, an dem Schmelzpunkte als Mononitrotriäthoxyhydrochinon erkannt wurden. Die Ausbeute war hiebei eine mäßige.

Auch andere Versuche, den Triäther, respective den Mononitrokörper in heißem Eisessig zu nitrieren oder den Triäther

[1] Berl. Ber., XXI, 606.

in rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·4 aufzulösen, gaben theils geringe Mengen des Mononitrotriäthyloxyhydrochinons, theils war alles wasserlöslich, also wohl oxydiert.

Fügte ich zu einer Lösung von Triäther in Eisessig allmählig unter Kühlung eine ebensolche von concentrierter Salpetersäure, dann von englischer Schwefelsäure, so erhielt ich wohl in einzelnen Fällen höher schmelzende Körper, doch in so geringer Menge, dass an eine Reinigung nicht gedacht werden konnte.

Jedenfalls besteht gegen die Bildung von höheren Nitrierungsproducten des Äthers ein gewisser Widerstand, der mit der Leichtigkeit contrastiert, mit der der Mononitrotriäthyläther entsteht.

Monobromoxyhydrochinontriäthyläther.

Derselbe entsteht sehr leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man den Triäthyläther in Äther löst und solange Brom zusetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Die dabei verbrauchte Brommenge entspricht zwei Atomen Brom auf ein Molecül $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Die ätherische Lösung wird mit Sulfitlösung, dann mit Wasser gewaschen und abdunsten gelassen. Das Bromproduct krystallisiert theils in durchsichtigen Platten, theils in dichten Aggregaten; es wird unter Kalilauge umgeschmolzen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. So wurden weiße, etwas fettig schimmernde Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 51 bis 52° (im zugeschmolzenen Röhrchen) zeigten. Es gaben:

0·2737 *g* Substanz 0·1805 *g* Bromsilber.
0·2196 *g* Substanz 0·5370 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br(OC_2H_5)_3$
Br	28·06	27·65
OC_2H_5	46·90	46·74

Es liegt also ein Monobromoxyhydrochinontriäthyläther vor. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol

löslich; er färbt sich mit concentrierter Schwefelsäure roth. Zwei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht und durch Wasser ausgefällt, zeigt er den unveränderten Schmelzpunkt; in der Lösung konnte kein Brom nachgewiesen werden.

Dieses Bromderivat ist auch von O. Wiesinger[1] erhalten worden; derselbe konnte mit Hilfe dieses Körpers die Identität seines Reactionsproductes mit dem Triäthyloxyhydrochinon constatieren und damit den Stellungsnachweis seiner Nitrodialkylbrenzkatechine erbringen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromoxyhydrochinontriäthyläther.

Diese Einwirkung wurde in der Absicht studiert, eventuell ein Bromnitroderivat zu erhalten. Doch resultierte bei allen Versuchen der oben beschriebene Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

2 *g* des Bromproductes wurden mit 12 *cm*³ Wasser und 4 *cm*³ concentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, dann erkalten gelassen. Es schieden sich feste Massen ab, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. In der Lösung wurde die Anwesenheit von Brom constatiert. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte das Reactionsproduct das Aussehen des Nitrotriäthers und den Schmelzpunkt 107 bis 108° (uncorr.), auch ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem Nitrokörper ergab dasselbe Resultat. Ferner wurden 2 *g* des Bromproductes in 10 *cm*³ Eisessig gelöst und 2 *cm*³ concentrierte Salpetersäure in 10 *cm*³ desselben Lösungsmittels hinzugefügt, dann in Wasser gegossen. Es resultierten 1·6 *g* eines gelben Körpers, der, aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 108 bis 109° (uncorr.) zeigte.

Es war also in beiden Fällen eine Substitution von Brom durch die Nitrogruppe erfolgt, eine Reaction die bisher meines Wissens nur in wenigen Fällen[2] beobachtet wurde, während die analoge von Jod durch die Nitrogruppe nicht gar so selten ist. Die größte Ähnlichkeit mit dem vorliegenden Falle zeigt

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 1019.

[2] H. E. Armstrong und E. C. Rossiter, Proc. Chem. Soc., 1891, 87 und 89; Berl. Ber., XXIV, Ref. 721; J. Rosenberg, Berl. Ber., XVIII, 3027.

das Verhalten des Tribromphenols, das, wie Henry E. Armstrong und Georg Harrow[1] zeigten, bei directer Nitrierung in Orthobrom-α-Dinitrophenol, in Eisessiglösung mit einem Molecül Salpetersäure in Diorthobromparanitrophenol und endlich in Pikrinsäure[2] übergeht. Die Leichtigkeit, mit der die Umwandlung bei dem Oxyhydrochinontriäther vor sich geht, steht in Einklang mit der glatten Substitution eines Wasserstoffes durch Brom oder die Nitrogruppe.

Es liegt in der beschriebenen Reaction auch ein Anzeichen für die Stellung des Bromtriäthyläthers vor. War es schon von vornherein sehr wahrscheinlich, dass das Brom an derselben Stelle eintritt, wie die Nitrogruppe, so ist dies durch die Umwandlung in das Nitroproduct von bekannter Stellung nahezu sichergestellt, — nicht absolut, denn es ist gerade bei der Nitrierung eines Halogenphenoläthers, des Jodanisols, respective Jodphenetols[3] eine Verschiebung des Jodatoms von der Para- in die Orthostellung constatiert worden. Allerdings zeigen die analogen Bromderivate die Umlagerung nicht.

Versuche, vom Bromproducte mit Chlorkohlensäureester oder nach Kekulé[4] zu einer Triäthyloxyhydrochinoncarbonsäure zu gelangen, ergaben leider kein positives Resultat. Es hätte dies ein weiteres Argument für die Stellung sein können, da eine derartige Säure von Will[5] aus dem Äsculetin dargestellt wurde und also nach den Arbeiten von Gattermann[6] sehr wahrscheinlich 2, 4, 5-Triäthoxybenzoesäure ist.

Tribromoxyhydrochinontriäthyläther.

Lässt man auf das Monobromderivat in der Kälte in eisessigsaurer Lösung Brom einwirken, so fällt ein schmutziggrüner Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen löst und der nicht näher untersucht wurde. Fügt man aber zur heißen Lösung Brom, so verschwindet die Bromfärbung vollkommen,

[1] Chem. Soc. Journ., 1876, 1, 474; Jahrb., 1876, 446.
[2] Beilstein, 3. A., II, 674.
[3] Fr. Reverdin, Berl. Ber., XXIX, 997 und 2595.
[4] Ann., CXXXVII, 178.
[5] Berl. Ber., XVI, 2113.
[6] Berl. Ber., XXXII, 282, 288.

ohne dass die erwähnte Fällung auftreten würde. Zu 3 *g* Monobromproduct, die in 30 cm^3 Eisessig gelöst waren, wurden bei Wasserbadtemperatur 10 *g* Brom hinzugefügt und kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther gegossen, mit Wasser geschüttelt, dann mit wässeriger schwefeliger Säure und Wasser gewaschen, der Äther abgedunstet. Die zurückbleibenden Krystalle wurden unter Kalilauge umgeschmolzen. So wurden 3·7 *g*, also circa 80% der theoretischen Ausbeute eines Productes erhalten, das, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 72 bis 73° (uncorr.) zeigte. Es gaben:

0·2128 *g* Substanz 0·3386 *g* Jodsilber nach Zeisel.
0·2309 *g* Substanz 0·2923 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
O_2C_5H ...	30·51	30·23
Br	53·68	53·66

Der Körper ist also Tribromoxyhydrochinontriäthyläther. Er ist in Alkohol, Eisessig und Äther löslich; mit alkoholischem Kali spaltet er kein Brom ab.

Einwirkung von Brom auf den Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

War bei der Nitrierung von Bromtriäther kein Bromnitroderivat erhalten worden, so konnte dasselbe doch bei der Bromierung des Nitroproductes entstehen. Doch auch das geschah nicht. Fügt man Brom zu einer ätherischen Lösung des Nitroproductes, so ist keine Reaction zu bemerken, wohl aber bei einer essigsauren Lösung in der Wärme. Es wurden 3·8 *g* des Nitrokörpers, die in 100 cm^3 Eisessig gelöst waren, bei Wasserbadtemperatur mit 8 cm^3 Brom versetzt und eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther gegossen, mit wässeriger schwefeliger Säure und Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde ein Öl erhalten, das mit Kalilauge kurze Zeit erhitzt wurde. Es erstarrte, und es wurden so 2·9 *g* (circa 44% der Theorie) eines Körpers erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 72 bis 73° (uncorr.)

zeigte. Die Analysen ergaben keine sehr befriedigenden, aber zur Identificierung des Körpers als Tribromoxyhydrochinontriäthyläther genügende Zahlen. Es war also die Nitrogruppe durch Brom ersetzt worden. Diese Reaction ist nicht eben selten,[1] doch tritt sie gewöhnlich erst bei höherer Temperatur mit freiem Brom (und Überträgern) ein, während hier das Brom schon bei 100° und in Lösung substituiert. Nur bei der Pikrinsäure[2] wird schon mit wässerigem Brom bei gelindem Erwärmen eine der beiden zur Hydroxylgruppe benachbarten Nitrogruppen ausgetauscht; es entsteht *o*-Brom-*o,p*-Dinitrophenol. Wie erwähnt zeigt auch umgekehrt das Tribromphenol in seinem Verhalten gegen Salpetersäure die größte Ähnlichkeit mit dem Bromhydrochinontriäthyläther.

Verhalten des Tribromoxyhydrochinontriäthyläthers gegen Salpetersäure.

Es wurde Tribromäther einerseits mit reiner concentrierter Salpetersäure, anderseits in Eisessig mit demselben Reagens kurze Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen; es entstand jedesmal eine weiße Fällung, die den Schmelzpunkt 72 und 73° (uncorr.) zeigte; es war also keine Einwirkung zu constatieren, während das Monobromproduct unter sonst gleichen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromabspaltung zeigte. Wurde dagegen das Tribromproduct in rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·4) gelöst, so entstand mit Wasser eine gelbe Fällung, und Brom wurde, wie mit Silbernitrat constatiert wurde, abgespalten. Der Körper enthält Brom, gab aber keine Stickstoffreaction und war in Kalilauge löslich. Er dürfte also kein Nitrokörper, sondern ein Oxydationsproduct (Chinon) sein. Da die Ausbeute eine schlechte war, so wurde er nicht näher untersucht. Jedenfalls ist durch diese Versuche nachgewiesen, dass in dem Tribromäther das Brom ungleich schwerer abgespalten wird als im Monobromderivat.

[1] Berl. Ber., XIV, 907, 1168; Ann., CXXXVII, 169; Jahrb., 1876, 370; Berl. Ber., XXIV, 2939, 3749; Berl. Ber., XVIII, 530.

[2] Henry E. Armstrong, Berl. Ber., VI, 649.

Die Versuche mit dem Oxyhydrochinontriäthyläther ergaben also, dass derselbe große Neigung zur Substitution einerseits und zur Oxydation anderseits zeigt, welch letztere vielfach eine weitere Substitution verhindert.

So verfärbt sich der Äther mit concentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte stark; die Salpetersäure substituiert sehr leicht eine Nitrogruppe, dagegen war kein höher nitrierter Körper zu erhalten; Brom endlich gibt sowohl ein Mono-, als auch ein Trisubstitutionsderivat.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit mit der Brom und Nitrogruppe gegeneinander ausgetauscht werden können und bezüglich derer der vorliegende Phenoläther mit dem Phenol in seinen Trisubstitutionsderivaten zu vergleichen ist.

Was die Stellung der eintretenden Gruppen betrifft, so besetzt die Nitrogruppe sicher, das Bromatom sehr wahrscheinlich die Stelle 5 des 1,2,4-Triäthoxybenzols, an der ja auch die Cumarinbildung im natürlich vorkommenden Äsculetin nach den Untersuchungen von Gatterman[1] eingreift.

[1] L. c.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. I, Heft VII (Juli 1900).
Monatshefte für Chemie, Bd. 22, Heft I (Jänner 1901).

Der Vorsitzende, Herr Präsident E. Suess, macht Mittheilung von dem am 10. Februar l. J. erfolgten Ableben des auswärtigen correspondierenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Geheimrathes Dr. Max Pettenkofer in München.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen ihres Beileides von den Sitzen.

Das Comité des V. Internationalen Zoologen-Congresses in Berlin übersendet die Einladung zu der vom 12. bis 16. August 1901 in Berlin stattfindenden Tagung.

Herr Prof. Anton Fritsch in Prag dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Herausgabe des IV. Bandes seines Werkes über die Fauna der Gaskohle.

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt eine Abhandlung von Herrn Otto Schier in Brünn vor, welche den Titel führt: »Über das formbeständige Derivat einer bestimmten Art von Sehnendreiecken«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Die Meteorologie von Wien nach den Beobachtungen an der k. k. Meteorologischen Centralanstalt 1850 bis 1900«.

Herr Dr. Ludwig Lämmermayr, Assistent an der Lehrkanzel für Botanik der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien, legt eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität von ihm ausgeführte Arbeit vor, betitelt:

»Beiträge zur Kenntnis der Heterotrophie von Holz und Rinde«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Arcidiacono S., Principali fenomeni eruttivi avvenuti in Sicilia e nelle Isole Adiacenti nell' anno 1899. Modena. 1900. 8°.

Fritsche H., Dr., Die Elemente des Erdmagnetismus und ihre säcularen Änderungen während des Zeitraumes 1550 bis 1915. Publication III. St. Petersburg, 1900. 8°.

Inaugurazione del monumento a Francesco Brioschi. Mailand. 8°.

Riccò A., und L. Franco, Stabilità del suole all' Osservatorio Etneo. Catania, 1900. 8°.

Tacchini P., und A. Riccò, Osservazioni della eclisse totale di sole del 28 Maggio 1900. Catania, 1900. 8°.

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1901.

Erschienen: Mittheilungen der Prähistorischen Commission, Band I, Nr. 5; 1901.

Herr P. Cottancin in Paris übersendet eine Mittheilung, betreffend ein Gesetz für die Deformation von Eruptiv- und Sedimentgesteinen.

Herr Prof. August Adler in Karolinenthal übersendet eine Arbeit mit dem Titel: »Zur Construction der Flächen zweiten Grades aus neun gegebenen Punkten«.

Herr Dr. Egon v. Oppolzer überreicht eine vorläufige Mittheilung: »Über Helligkeitsschwankungen des Planetoiden (433) Eros«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt vor: »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricität. VII. Über die tägliche Periode der Luftelektricität.«

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

VII. SITZUNG VOM 7. MÄRZ 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. IIa, Heft VIII und IX (October und November 1900); Abth. IIb, Heft VIII bis X (October bis December 1900); Abth. III, Heft V bis VII (Mai bis Juli 1900).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

I. »Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze von Oxysäuren«, vorläufige Mittheilung von den Herren R. O. Herzog und R. Leiser.

II. »Über die Condensation von Propion- und Formaldehyd«, von den Herren H. Koch und Th. Zerner.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Eduard Haschek aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien vor, welche den Titel führt: »Spectralanalytische Studien (I. Mittheilung)«.

Herr Franz Baron Nopcsa jun. legt eine Arbeit vor, betitelt: »Dinosaurierreste aus Siebenbürgen (Schädelreste von *Mochlodon*). Anhang: Zur Phylogenie der *Ornithopodidae*«.

Herr Emil Pilous in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Neues Princip zur Verbrennung von Gas und Petroleum«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Baratta M., Carta sismica d' Italia (Aree di scuotimento). Voghera, 1901. 4⁰.

Königl. württemberg. Ministerium des Kirchen- und Schulwesens, Veröffentlichungen der königl. württemberg. Commission für die internationale Erdmessung. IV. Heft: Astronomisches Nivellement durch Württemberg, etwa entlang dem Meridian 9° 4′ östlich von Greenwich, von Dr. E. Hammer. Stuttgart, 1901. 4⁰.

Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze von Oxysäuren

(vorläufige Mittheilung)

von

R. O. Herzog und **R. Leiser.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1901.)

Im Anschluss an eine Arbeit Birnbaums[1] über die Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber stellte Simonini[2] auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben eingehendere Untersuchungen über den Verlauf der Reaction mit einigen fettsauren Silbersalzen an. Simonini fand, dass unter Bildung sehr merkwürdiger und bei sorgfältiger Behandlung fassbarer Zwischenproducte schließlich der Ester der in Anwendung gebrachten Säure und des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohols gebildet wird.

Es schien uns nun interessant, das Verhalten der Silbersalze von α-Oxysäuren bei der Einwirkung von Jod zu untersuchen.[3]

---

[1] Ann., 152, S. 111.

[2] Monatshefte für Chemie, XIII, S. 320; ibid., XIV, S. 81.

[3] Wir theilen unsere vorläufigen Versuche nur mit, um uns das ungestörte Studium dieses Gebietes vorzubehalten; zunächst sollen die Zwischenproducte, deren Isolierung bis jetzt nicht in Angriff genommen wurde, untersucht werden; ferner sollen die experimentellen Bedingungen mitunter noch variiert, insbesondere aber auch die Versuche auf die Oxydicarbonsäuren ausgedehnt werden.

Verlief die Reaction analog wie bei Verwendung der fettsauren Salze, so war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung

$$2R\,\mathrm{CHOH\,COOAg} + \mathrm{J_2} = R\,\mathrm{CHOHC:O} \atop {\cdot \atop \mathrm{O\,CHOH}\,R} + \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{AgJ}$$

Monoester von Glycolen gebildet würden, deren beide Hydroxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Nach unseren Versuchen aber verläuft die Reaction in folgender Weise:

a) $2R\,\mathrm{CHOH\,COOAg} + \mathrm{J_2} =$
$$= R\,\mathrm{CHOH\,COOH} + R\,\mathrm{CHO} + \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{AgJ},$$

b) $2R_2\,\mathrm{C(OH)\,COOAg} + \mathrm{J_2} =$
$$= R_2\,\mathrm{C(OH)\,COOH} + R_2:\mathrm{CO} + \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{AgJ}.[1]$$

Es bildet sich also bei Behandlung von 2 Molecülen Silbersalz + 1 Molecül Jod zurück: 1 Molecül der angewendeten freien Säure + 1 Molecül (bei Gegenwart einer secundären Alkoholgruppe nach *a*) des Aldehydes oder (bei Gegenwart einer tertiären Alkoholgruppe nach *b*) des Ketons, aus dessen Cyanhydrin die Säure hervorgeht, ähnlich wie durch Behandlung der freien Oxysäure mit Schwefelsäure der entsprechende Aldehyd, beziehungsweise das Keton wiedererhalten werden kann.

Da nach der neuen Methode der Abbau bedeutend leichter eintritt als bei der Behandlung mit Schwefelsäure, indem Jod mitunter schon beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur (Mandelsäure), in allen untersuchten Fällen aber bereits im Wasserbade mit den Silbersalzen reagierte, schien uns ein Versuch mit α-β-Oxysäuren speciell mit Glycerinsäure interessant; es musste Glycolaldehyd erwartet werden, statt dessen erhielten wir aber Formaldehyd:

---

[1] Man kann, was allerdings durch unsere bisherigen Versuche nicht erwiesen ist, annehmen, dass zuerst oben genannte Ester entstehen, die dann unter Wanderung des mit * bezeichneten Wasserstoffatoms zerfallen:

$$\mathrm{RCHOHC:O} \atop {\cdot \atop \mathrm{O.CHO\overset{*}{H}R}} = \mathrm{RCHOHCOOH} + \mathrm{RCHO}.$$

$$2\,CH_2OH\,CHOH\,COOAg + 2\,J =$$
$$= CH_2OH\,CHO + CH_2OH\,CHOH\,COOH + CO_2 + 2\,AgJ.$$
$$CH_2OH\,CHO = 2\,HCHO.$$

Experimentelles.

I. Einwirkung von Jod auf milchsaures Silber.

Zu 30 *g* milchsaurem Silber wurde die entsprechende Menge von in Alkohol gelöstem Jod zugefügt, dann das Reactionsgefäß mit senkrechtem Kühler versehen. Vom oberen Ende desselben führte ein Rohr zu zwei Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit trockenem Äther, das andere mit Kalkwasser gefüllt war. Das Reactionsgemisch wurde im Wasserbade sehr langsam auf circa 60° erwärmt; hiebei verschwand die Jodfärbung sehr bald. Sodann wurde der Kühler mit Wasser von 25° beschickt und weiter erwärmt, ohne dass die Temperatur im Wasserbade über 90° anstieg. Der in der Vorlage befindliche Äther absorbierte dabei in deutlicher Weise einen Theil der durchstreichenden Dämpfe. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak konnte später reichlich Aldehydammoniak ausgefällt werden. Im zweiten, mit Kalkwasser gefüllten Gefäße waren erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalk niedergeschlagen worden. Im Reactionsgefäße wurden freie Milchsäure und Jodsilber gefunden.

II. Glycolsaures Silber und Jod.

Die Versuchsanordnung war entsprechend der im Vorigen beschriebenen. Es wurde die Bildung von Formaldehyd (in wässeriger Lösung), Kohlensäure, freier Glycolsäure und von Jodsilber constatiert.

III. Mandelsaures Silber und Jod.

Verreibt man mandelsaures Silber mit Jod, so tritt schon in der Kälte Reaction ein; das Gemenge erwärmt sich ziemlich heftig, und die Bildung von Benzaldehyd ist schon durch den intensiven Geruch kenntlich. Daher wurde die Masse möglichst rasch in einen Kolben gebracht und, um die Verflüchtigung des Jods zu verhindern, Äther zugefügt. Zunächst wurde gekühlt,

dann zur Beendigung der Reaction erwärmt, bis alles Jod verschwunden war. Alsdann wurde der Benzaldehyd im Vacuum (12 *mm*) abdestilliert.

IV. Oxyisobuttersaures Silber und Jod.

Die Körper reagierten bei Gegenwart von Alkohol energisch miteinander, indem beim langsamen Anwärmen eine plötzliche heftige Dampfentwickelung erfolgte, so zwar, dass die Gase durch den ganzen senkrechten Kühler jagten. Zunächst wurde durch Abkühlen die Reaction gemildert, dann wieder langsam erhitzt. Nach dem Verschwinden der Jodfärbung wurde abdestilliert. Im Destillate fanden sich reichliche Mengen von Aceton. Im Reactionsgefäße blieb freie Oxyisobuttersäure und Jodsilber zurück.

V. Glycerinsaures Silber und Jod.

Bei diesem Versuche kam es uns besonders darauf an, das zu erwartende Endproduct von allen Beimengungen frei zu erhalten; daher wurde beim ersten Versuche kein Äther zugefügt, sondern nur das getrocknete, mit Jod unter Zusatz von Quarzsand möglichst innig vermischte Silbersalz am Rückflusskühler erwärmt. Ein Theil des Jods sublimierte dabei in den Kühler. Nach beendigter Reaction wurde im Vacuum abdestilliert. Es gieng eine von Jod gebräunte, schwach sauer reagierende Flüssigkeit über, die keinen constanten Siedepunkt zeigte. Nach Entfernung des Jods durch Schütteln mit Quecksilber zeigte sie deutlichen Geruch nach Formaldehyd und gab seine Reactionen. Als der Kolben stärker erhitzt wurde, war im Rückstande ein deutlicher Geruch nach Brenztraubensäure, dem Zersetzungsproducte überhitzter Glycerinsäure, zu verspüren.

Ein zweiter Versuch, bei dem Äther zugesetzt wurde, ergab ebenfalls Formaldehyd.

VIII. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1901.

Herr Prof. Josef Sterba in Wien übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über eine Gruppe der Cayley'schen Gleichung analoger Relationen«.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Lang berichtet über einen akustischen Versuch über den directen Nachweis der Schwingungsknoten transversaler Schwingungen mit dem Ohre.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Sokolow S., Corrélations regulières supplémentaires du système planétaire. Moskau, 1901. 8°.

IX. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1901.

Das w. M. Herr Hofrath Zd. H. Skraup in Graz legt eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn R. Kremann verfasste Untersuchung vor: »Über Acetochlorglucose, Acetochlorgalactose und Acetochlormilchzucker«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt legt eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Alfred Kirpal, betitelt: »Das Betaïn der Chinolinsäure«, vor.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien übersendet folgende drei Abhandlungen:

I. »Über die Abel'sche Darstellung des größten gemeinsamen Theilers zweier ganzer Functionen«;
II. »Über die Vertheilung der Divisionsreste«;
III. »Über die Congruenzen nach einem primzahligen Modul«.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben legt zwei am Technologischen Gewerbemuseum in Wien zur Ausführung gebrachte Arbeiten von Herrn Dr. Paul Cohn vor:

I. »Über neue Diphenylaminderivate«.
II. »Über die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol«.

Herr Dr. Adolf Jolles in Wien legt eine Arbeit vor, welche den Titel führt: »Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper«.

Das w. M. Herr Hofrath G. v. Escherich überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. O. Biermann in Brünn: »Über die Discriminante einer in der Theorie der

doppelt-periodischen Functionen auftretenden Transformationsgleichung« (II. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Groth H., Dr., Zur Dynamik des Himmels. Hamburg, 1901. 8°.

Weinek L., Dr., Erläuterungen zum Prager photographischen Mondatlas. (Mit 4 Abbildungen im Texte.) Prag, 1901, 8°.

Das Betaïn der Chinolinsäure

von

Dr. **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Roser hat Cinchomeronsäure[1] mit Methylalkohol und Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt und hiebei das Betaïn der Cinchomeronsäure, die von Wöhler entdeckte Apophyllensäure,[2] erhalten. Der mit Chinolinsäure in gleicher Art durchgeführte Versuch ergab jedoch als Reactionsproduct Trigonellin, beziehungsweise das Jodmethylat der Nicotinsäure, und nicht, wie erwartet werden konnte, das Betaïn der Chinolinsäure. Roser beabsichtigte damals eine nähere Untersuchung dieser auffallenden Erscheinung, doch scheint er dieselbe nicht durchgeführt zu haben, da diesbezüglich weitere Literaturangaben fehlen. Ich habe die Versuche über diesen Gegenstand wieder aufgenommen und das gesuchte Betaïn durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolinsäureanhydrid darstellen können.

Wird Chinolinsäure mit Methylalkohol und Jodmethyl, nach Roser, einige Stunden auf 100° erhitzt, so bildet sich neben unveränderter Chinolinsäure ausschließlich das Jodmethyladditionsproduct der Nicotinsäure. Es wurden mehrere Versuche mit wechselnder Zeitdauer angestellt, doch hiebei niemals das Entstehen von Chinolinsäuremethyljodid beobachtet. Die Reaction dürfte in der Weise verlaufen, dass einerseits Chinolin-

---

[1] Annalen, 234, 116.

[2] Annalen, 50, 24.

säure unter Kohlensäureverlust in Nicotinsäure[1] übergeht und diese Jodmethyl addiert, anderseits aber auch Chinolinsäuremethyljodid entsteht, welches spontan Kohlensäure abspaltet. Thatsächlich verliert das Betaïn der Chinolinsäure, sowie dessen Halogenverbindungen beim Erhitzen mit Alkohol außerordentlich leicht Kohlensäure.

Dieser Weg konnte demnach nicht zur Darstellung des gewünschten Betaïns führen, und da auch ein gleichartiger Versuch mit Chinolinsäuremethylester anfangs resultatlos blieb, musste nach anderen Chinolinsäureverbindungen gesucht werden, welche unter den gegebenen Bedingungen Kohlensäure nicht abspalten. Eine solche Verbindung wurde in Chinolinsäureanhydrid gefunden.

Chinolinsäureanhydrid ist in Jodmethyl löslich und wurde ohne Methylalkohol mit Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck, das feste Reactionsproduct bestand aus dem Jodmethyladditionsproduct von Chinolinsäureanhydrid:

CO > O
CO
CH_3NJ

Wird der Körper in heißem Wasser gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Betaïn der Chinolinsäure ab, löst man in Alkohol, bildet sich der Ester des Jodmethyladditionsproductes und aus diesem durch Schütteln mit Silberoxyd der Ester des Betaïns.

Für das Chinolinsäuremethylbetaïn kommen folgende zwei Constitutionsformeln in Betracht:

I: COOH, CO, CH_3N—O

II: CO, COOH, CH_3N—O

[1] Wird Chinolinsäure mit Methylalkohol allein im Rohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so geht ein großer Theil derselben unter Verlust von Kohlensäure in Nicotinsäure über.

Chinolinsäurebetaïn geht schon beim Erhitzen mit Methylalkohol zum Sieden in Trigonellin über, während der Ester desselben unverändert bleibt. Dieses Verhalten spricht zu Gunsten der zweiten Formel; da jedoch bei dieser Reaction eine Umlagerung[1] nicht ganz ausgeschlossen erscheint, musste der Beweis für die Constitution auf anderem Wege erbracht werden.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid entsteht, wie ich gefunden habe,[2] der α-Ester der Chinolinsäure:

COOH
$COOCH_3$
N

Es war zu erwarten, dass bei der Anlagerung von Methylalkohol an das Jodmethylat von Chinolinsäureanhydrid, Methyl in die bevorzugte α-Stellung treten würde und dem Ester des Betaïns daher eine analoge Formel zukommt:

CO
$COOCH_3$
CH_3N———O

Für die Richtigkeit dieser Formel fand sich eine sichere Stütze.

Wird α-Chinolinsäuremethylester mit Jodmethyl und Methylalkohol mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so bildet sich das Jodmethylat der Nicotinsäure, da aber der Ester mit Methyl-

---

[1] Die Erfahrung, die ich bei Chinolinsäure-α-Methylester machte (Monatshefte für Chemie, 21, 937), indem ich fand, dass derselbe bei der trockenen Destillation unter Kohlensäureverlust durch Umlagerung in Nicotinsäureester übergeht und die in den Beobachtungen von Wegscheider (Monatshefte für Chemie, 16, 96) bei α-Hemipinsäureester, sowie von Wegscheider und Lipschitz (Monatshefte für Chemie, 21, 787) bei der 3-Nitrophtalsäure eine Analogie findet, weist darauf hin, dass auch bei der Beurtheilung dieses Falles einige Vorsicht zu beobachten ist.

[2] Monatshefte für Chemie, 21, 958.

alkohol allein viele Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt werden kann, ohne eine Veränderung zu erfahren, muss in obigem Falle eine Addition von Jodmethyl erfolgen, insolange die Methylcarboxylgruppe erhalten ist, und das Jodmethylat des Chinolinsäuremethylesters muss Zwischenproduct sein. Es gelang mir auch, dasselbe zu gewinnen, indem ich das Gemisch nur ganz kurze Zeit auf der Temperatur von 100° erhielt. Durch Schütteln mit Silberoxyd entstand ein Betaïnester, der in allen Eigenschaften mit dem aus Chinolinsäureanhydridmethyljodid und Methylalkohol dargestellten, übereinstimmte. Eine Umlagerung, d. h. eine Wanderung der Methylgruppe von α-Carboxyl zu β-Carboxyl kann bei dieser Reaction nicht erfolgt sein, da sonst das Endproduct nach längerem Erhitzen des Gemisches nicht das Jodmethylat der Nicotinsäure wäre, sondern das Jodmethylat des Esters[1] der Nicotinsäure sein müsste. Hiernach erscheint die von mir für den Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester aufgestellte Formel als begründet.

Diese Sicherstellung führte zu der Ermittelung der Constitution des freien Betaïns selbst. Das Betaïn ist eine starke einbasische Säure und vermag als solche Salze zu geben, vor denen das Silbersalz sehr beständig und leicht erhältlich ist. Wird dieses Silbersalz mit Jodmethyl und Methylalkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt oder auch bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein Ester, der mit dem schon beschriebenen völlig identisch ist; für diesen aber ist die Constitution bewiesen, somit hat das Silbersalz die Formel:

```
   /\ ———— CO
  |  |       :
  |  |COOAg  :
   \/        :
$CH_3N$———— O
```

[1] Nicotinsäureestermethyljodid wurde von Hantzsch (Ber., 19, 31) durch Einwirkung von Jodmethyl auf nicotinsaures Kalium, bei einer Temperatur von 150°, dargestellt; bei meinem Versuche, der bei weit niedrigerer Temperatur durchgeführt wurde, hätte demnach die Estergruppe erhalten bleiben müssen, wenn eine Wanderung des Methyls des Chinolinsäure-α-Esters an die β-Carboxylgruppe erfolgt wäre.

Dem Betaïn der Chinolinsäure kommt von den beiden möglichen aufgestellten Formeln die zweite zu.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolinsäureanhydrid erfolgt außerordentlich glatt; ich habe versucht, dieselbe Reaction auf Cinchomeronsäureanhydrid anzuwenden und gefunden, dass sie in derselben Weise verläuft; auch hier bildet sich das Jodmethylat des Anhydrides, welches mit Wasser Apophyllensäure und mit Alkohol ihren Ester gibt.

Die Apophyllensäure ist nach Hantzsch[1] als γ-carboxyliertes Nicotinsäurebetaïn aufzufassen, während Roser[2] sie für β-carboxyliertes Isonicotinsäurebetaïn anspricht. Ich hoffe, diese offene Frage in Kürze aufklären zu können. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Experimentelles.

Trigonellin, $C_5H_4N(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ O\end{matrix}\right.$.

3 *g* Chinolinsäure, 7·5 *g* Jodmethyl und ein Überschuss von Methylalkohol wurden nach Roser 4 Stunden im Wasserbade auf 100° erwärmt; beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Druck, das entweichende Gas bestand vorwiegend aus Kohlensäure. Die alkoholische Lösung, von unveränderter Chinolinsäure abfiltriert, schied beim Einengen das Jodmethylat der Nicotinsäure ab.

0·2028 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1806 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2(CH_3)J$
J	48·0	48·3

---

[1] Ber., 19, 31.

[2] Annalen, 234, 116.

Das Jodmethylat wurde in wässeriger Lösung mit Silberoxyd geschüttelt und das klare Filtrat eingedampft. Der Rückstand, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, ergab lange prismatische Nadeln von Trigonellin, vom richtigen Schmelzpunkt. Chinolinsäuremethylester wurde in derselben Weise mit Jodmethyl und Alkohol 4 Stunden erhitzt. In der Röhre war starker Druck; die klare alkoholische Lösung schied beim Eindampfen Nicotinsäuremethyljodid ab; es war sonach die Methylcarboxylgruppe abgespalten worden. Bemerkenswert ist, dass Jodmethyl ohne Methylalkohol auf Chinolinsäure bei 100° nicht einwirkt, während Chinolinsäureester, welcher in Jodmethyl etwas löslich ist, auch ohne Alkohol damit reagiert.

Chinolinsäuremethylbetaïn,

$$CO_2H\ C_5H_3N(CH_3)\begin{matrix}\diagup CO \\ \vdots \\ \diagdown O\end{matrix} + H_2O.$$

Da Chinolinsäureanhydrid in Jodmethyl löslich ist, wurde es ohne Methylalkohol mit einem großen Überschusse von Jodmethyl im Wasserbade 4 Stunden auf 100° erhitzt. In der Röhre zeigte sich nur geringer Druck. Das Reactionsproduct besteht aus Chinolinsäureanhydridmethyljodid und bildet eine durch Jod rothbraun gefärbte, compacte Masse, die an den Glaswandungen mit großer Zähigkeit anhaftet. Es wurde das Rohr in kleine Stücke geschnitten und die Masse nach Verjagen des Jodmethyls in heißem Wasser gelöst, aus der Lösung die Jodwasserstoffsäure durch Schütteln mit Silberoxyd entfernt und im Filtrat überschüssiges Silber durch Zusatz von Salzsäure — Schwefelwasserstoff ist hier nicht vortheilhaft zu verwenden — abgeschieden. Die mit Thierkohle geklärte, heiße Lösung lässt beim Erkalten das Betaïn in schwach rosa gefärbten, dicken, monoklinen Tafeln, die im Durchmesser oft mehrere Millimeter groß sind, krystallisieren. Ausbeute 80% der theoretischen. Ein prächtiges, völlig farbloses Präparat ist aus dem Chloride des Betaïns erhältlich.

Das Jodmethylat des Anhydrids wurde nicht analysiert, da dasselbe, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, nicht gereinigt werden konnte.

Die bei dem Processe stattfindende Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_3N(CO)_2O + JCH_3 = C_5H_3(CH_3NJ)(CO)_2O$$

$$C_5H_3(CH_3NJ)(CO)_2O + H_2O = C_5H_3(COOH)(CH_3N{-}O{-}CO) + HJ$$

Das Betaïn krystallisiert mit einem Molecül Wasser. Bei längerem Erhitzen im Trockenschranke auf 100° erleidet es tiefgreifende Zersetzung, die Krystallwasserbestimmung musste im Vacuum bei der Temperatur von siedendem Äthylalkohol durchgeführt werden.

0·2490 *g* Substanz verloren bei 78° im Vacuum an Gewicht 0·0229 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N+H_2O$
H_2O......	9·19	9·04

Das Betaïn ist eine starke einbasische Säure und lässt sich glatt titrieren. 0·0903 *g* lufttrockene Substanz verbrauchten zur Neutralisation 4·6 cm^3 $^1/_{10}$-normale Lauge. Berechnet: 4·53 cm^3 $^1/_{10}$-normale Lauge.

I. 0·2625 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 0·4594 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser.

II. 0·1790 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 11·5 cm^3 Stickstoff bei 17° und 732 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N+H_2O$
C........	47·73	48·24
H........	4·38	4·52
N	7·17	7·04

Bestimmung von $(N)CH_3$ nach Herzig und Meyer:

0·1847 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 0·2235 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_4N(CH_3)+H_2O$
$(N)CH_3$	7·73	7·54

Eine krystallographische Messung, die Herr Prof. Pelikan in seinem Institute durch Herrn Zemlitschka durchführen ließ, hatte nachstehendes Resultat:

»Krystallsystem: Monoklin.

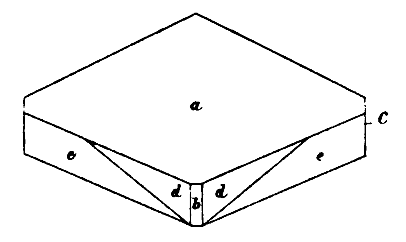
Axenverhältnis: $a:b:c = 0·556:1:2·019$.

$$\sphericalangle\beta = 105° \, 2'.$$

Form: *a* (001), *b* (100), *c* (010), *d* (110), *e* (122).

Gemessene Winkel:

(122)(010)........	45° 32′
(122)(001)........	69° 42′
(110)(010)........	61° 36′
(110)(001)........	102° 38′.



Spaltbarkeit nach (110), optische Axenebene || (010).«

Eigenschaften des Betaïns. Es schmilzt lufttrocken unter Zersetzung bei 151°. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in allen anderen üblichen Solventien fast unlöslich. Die wässerige Lösung wird durch die meisten Metallsalze nicht gefällt und durch Eisenchlorid oder Eisenoxydulsalze nicht gefärbt. Beim Kochen mit Wasser ist das Betaïn sehr beständig und spaltet nur allmählich Kohlensäure ab, wird es jedoch in Alkohol suspendiert und dieser zum Sieden erhitzt,

so geht es innerhalb kurzer Zeit unter Kohlensäureverlust vollständig in Trigonellin über. Dieser Versuch wurde quantitativ durchgeführt.

0·2540 *g* lufttrockener Substanz wurden fein gepulvert in einem für Methoxylbestimmungen gebräuchlichen Kölbchen mit 50 *cm*³ Äthylalkohol übergossen und unter gleichzeitigem Durchleiten eines völlig kohlensäurefreien Luftstromes am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach kurzer Zeit begann sich das vorgelegte Barytwasser zu trüben, und nach einer Stunde war die Reaction beendet.

Die Titration ergab, dass die abgespaltene Kohlensäure eine Menge des Barytwassers verbraucht hatte, die 27·0 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Säure entsprach.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CO_2)C_7H_7O_2N + H_2O$
CO_2	23·3	22·11

Die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen völlig reines Trigonellin. Diese bemerkenswert leichte Abspaltbarkeit von Kohlensäure führt zu der Annahme, dass die bei der Chinolinsäure ohnehin labile α-Carboxylgruppe durch die Betaïnbindung des β-Carboxyls in ihrem Bestande noch bedeutend beeinträchtigt wird.

Chinolinsäuremethylchlorid, $(CO_2H)_2C_5H_3N(CH_3)Cl$.

Es wird erhalten durch Auflösen von Chinolinsäuremethylbetaïn in heißer concentrierter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorid in langen, farblosen, prismatischen Nadeln, die sich beim Erhitzen oberhalb 220° zersetzen.

0·2421 *g* Substanz, getrocknet bei 100°, gaben 0·1573 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4N.Cl$
Cl	16·03	16·32

Das Chlorid ist gegen Salzsäure sehr beständig und kann mit dieser stundenlang gekocht werden, ohne Veränderung zu erfahren. Mit Wasser versetzt geht es spontan unter Salzsäureabspaltung in das Betaïn über. Mit alkoholischer Salzsäure im Rohre auf 100° erhitzt, ensteht unter Verlust von Kohlensäure Nicotinsäuremethylchlorid, welches sich in glänzenden weißen Täfelchen abscheidet.

Salze des Chinolinsäuremethylbetaïns.

Kalksalz. Dieses gehört zu den wenigen schwer löslichen Salzen des Betaïns und ist erhältlich durch Kochen mit überschüssigem, frisch gefällten, kohlensauren Kalk. Aus der mit Knochenkohle entfärbten Lösung krystallisiert das Kalksalz beim Erkalten in farblosen, dicken, kurzen Prismen.

0·2025 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Glühen 0·0248 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_6O_4N)_2Ca+3H_2O$
CaO	12·24	12·33

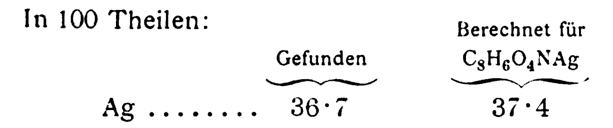
Silbersalz. Es wurde dargestellt durch Digerieren einer etwa 60° warmen, concentrierten, wässerigen Lösung des Betaïns mit Silberoxyd. Das Filtrat wird beim Erkalten dickflüssig und silberglänzend; reibt man mit einem Glasstabe, tritt reichliche Krystallabscheidung ein. Weiße, kurze, beiderseits spitze Prismen.

0·1917 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0092 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4NAg+H_2O$
H_2O	4·8	5·88

0·1962 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0957 *g* Chlorsilber.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4NAg$
Ag	36·7	37·4

Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester,

$$CO_2(CH_3).C_5H_3N(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CO\\ \bullet\\ O\end{matrix}\right. .$$

Der Ester wurde nach folgenden drei Methoden dargestellt:

I. Aus Chinolinsäureanhydridmethyljodid und Methylalkohol nach der Gleichung:

$$\underset{CH_3NJ}{C_5H_3N}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_3OH = \underset{CH_3N\text{———}O}{C_5H_3N}\begin{matrix}\text{———}CO\\ COOCH_3 \;|\end{matrix} + HJ.$$

Das Jodmethylat des Anhydrides wurde in Methylalkohol gelöst, kurze Zeit aufgekocht, mit Silberoxyd geschüttelt und der Methylalkohol nach Entfärben mit Thierkohle bei einer Temperatur von 30 bis 40° verjagt. Der krystallinische Rückstand wurde durch Anreiben mit kaltem Äthylalkohol, in welchem der Ester wenig löslich ist, gereinigt, und hierauf aus methylalkoholischer Lösung mit absolutem Äther gefällt. Man erhält ihn so in rein weißen, fettglänzenden, vier- oder sechsseitigen Täfelchen. Er ist leicht löslich in Wasser und wird durch kochende Salzsäure rasch verseift. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 163° unter Zersetzung.

0·1879 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2305 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3N(OCH_3)$
OCH_3	16·19	15·89

II. Aus Chinolinsäure-α-Methylester und Jodmethyl:

$$\underset{N}{C_5H_3}\begin{matrix}COOH\\ COOCH_3\end{matrix} + JCH_3 = \underset{CH_3NJ}{C_5H_3}\begin{matrix}COOH\\ COOCH_3\end{matrix} = \underset{CH_3N\text{———}O}{C_5H_3}\begin{matrix}\text{———}CO\\ COOCH_3\;|\end{matrix} + HJ$$

Wird Chinolinsäuremethylester mit Jodmethyl und Methylalkohol nur eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt und

dann rasch abgekühlt, so besteht das Reactionsproduct neben Nicotinsäuremethyljodid zum großen Theile aus dem Jodmethylat des Chinolinsäureesters. Nach dem Schütteln mit Silberoxyd und Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, der gereinigt einen mit dem nach I dargestellten völlig identischen Körper gab.

III. Aus dem Silbersalz von Chinolinsäuremethylbetaïn und Jodmethyl:

$$CH_3N\text{—}C_5H_3\Big<\begin{matrix}CO\\ \vert\\ O\end{matrix}\Big>(COOAg) + JCH_3 = CH_3N\text{—}C_5H_3\Big<\begin{matrix}CO\\ \vert\\ O\end{matrix}\Big>(COOCH_3) + AgJ.$$

3 *g* lufttrockenes, fein zerriebenes Silbersalz wurden mit 6 *g* Jodmethyl und 50 cm^3 Methylalkohol kurze Zeit unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt, das von Jodsilber abgeschiedene Filtrat abgeraucht und der Rückstand wiederholt aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällt. Der gewonnene Ester war in allen Eigenschaften mit dem nach I und II dargestellten übereinstimmend.

Chinolinsäuremethylbetaïnäthylester,

$$CO_2(C_2H_5).C_5H_3N(CH_3)\Big<\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ O\end{matrix}.$$

Darstellung nach I des Methylesters. Beim Ausfällen der alkoholischen Lösung wurde Äther solange zugesetzt, bis eine Trübung entstand, hierauf schied sich nach einigem Stehen der Ester in großen glänzenden Blättchen ab. Diese verlieren beim Trocknen ihren Glanz und schmelzen dann unter Zersetzung gegen 160°.

0·1749 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2181 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3N(OC_2H_5)$
OC_2H_5....	23·0	21·53

Chinolinsäuremethylbetaïnamid,

$$CO(NH_2).C_5H_3N(CH_3)\langle{}^{CO}_{O}.$$

5 *g* Betaïnmethylester wurden in conc. Ammoniak gelöst und 24 Stunden im geschlossenen Gefäß stehen gelassen. Beim vorsichtigen Eindunsten der Lösung scheiden sich reichlich Krystalle ab; von der Mutterlauge getrennt wurden sie durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Schwach gelblich gefärbte, anscheinend quadratische Tafeln und Pyramiden.

Beim Erhitzen färbte sich der Körper oberhalb 200° dunkel und zersetzt sich bei 230°.

Gegen Wasser ist das Amid sehr beständig, durch Kochen mit Salzsäure wird es leicht verseift.

I. 0·2294 *g* der lufttrockenen Substanz verloren im Vacuum und der Temperatur von siedendem Toluol 0·0206 *g* an Gewicht.

II. 0·1563 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 19·4 *cm* Stickstoff bei 16° und 742 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3N_2+H_2O$
H_2O	8·98	9·09
N	14·12	14·14

Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinolinsäuremethylbetaïn.

Das vor kurzer Zeit von H. Meyer im hiesigen Laboratorium mit großem Erfolge zur Darstellung von Chloriden der Pyridincarbonsäuren angewendete Thionylchlorid wirkt auf Chinolinsäurebetaïn und Apophyllensäure in der Weise ein, dass in beiden Fällen unter Sprengung der Betaïnbindung die Chlormethylate der entsprechenden Anhydride entstehen, welche sich in fester Form abscheiden.

3 *g* Betaïn fein gepulvert wurden in einem längeren Rohre mit 20 *g* Thionylchlorid übergossen, sogleich trat eine lebhafte

Salzsäureentwickelung ein. Nach einstündigem Erhitzen mit kleiner Flamme wurde das Thionylchlorid im Vacuum abdestilliert; der pulverige Rückstand besteht aus Chinolinsäureanhydridmethylchlorid und ist nahezu analysenrein.

0·1711 *g* Substanz bei 100° getrocknet verbrauchten 8·3 cm^3 $^1/_{10}$-normale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3N(Cl)$
Cl	17·0	17·78

Das Reactionsproduct gibt mit Wasser Chinolinsäurebetaïn und mit Alkohol dessen Ester.

Herrn Prof. Pelikan und Herrn Zemlitschka sage ich für die krystallographische Untersuchung besten Dank.

Über Acetochlorglucose, -Galactose und -Milchzucker

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Vor kurzem hat Dr. v. Arlt[1] mitgetheilt, dass er durch Einwirkung eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid auf die Pentacetylglucose, die er auf Veranlassung des einen von uns unternommen hatte, eine gut krystallisierte Verbindung bekam, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Acetochlorhydrose von Colley, und mit dieser auch sonst Ähnlichkeit zeigt.

Wir haben die Untersuchung der krystallisierten Acetochlorglucose, wie wir nach dem Vorschlage von Königs und Knorr,[2] beziehlich E. Fischer und F. Armstrong[3] die Substanz bezeichnen, fortgesetzt, und außerdem versucht, in ähnlicher Art eine Acetochlorgalactose krystallisiert zu erhalten, was mit großer Leichtigkeit gelang. Gleichfalls recht glatt erfolgt die Bildung des gut krystallisierten Acetochlormilchzuckers, die Herrn Bodart durch Einwirkung von mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid auf Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur gelungen ist. Diese chlorhältigen Verbindungen sollten in erster Linie bei Versuchen, Bi- und Trisaccharide synthetisch darzustellen, dienen. Solche wären gar nicht mehr neu, denn, abgesehen von der synthetischen Darstellung von verschiedenen Glycosiden, die Michael schon vor längerer

[1] Monatshefte für Chemie, Jännerheft 1901.

[2] Münchener Akademiebericht, 1900, 3. Heft.

[3] Berliner Akad. Sitzungsber., 1901, Heft VII.

Zeit mit der Colley'schen Acetochlorglycose geglückt ist, ist ja vor kurzem behauptet worden, auf ähnliche Weise sei Saccharose zu erhalten. Wenn über solche Synthesen bisher nicht mehr bekannt geworden ist, dürfte es zum Theile darin liegen, dass ihr Erfolg durch die amorphe Beschaffenheit und darum fragliche Reinheit der Colley'schen Acetochlorhydrose manchen Chemikern fraglich schien und vielleicht auch thatsächlich beeinträchtigt worden ist.

Merkwürdigerweise ist diese Schwierigkeit jetzt gleichzeitig von drei verschiedenen Seiten behoben worden. Denn, wie wir ganz übersehen hatten und erst durch die Veröffentlichung von E. Fischer und Armstrong[1] erfuhren, haben Königs und Knorr[2] schon vor einigen Monaten die Acetobromglucose krystallisiert dargestellt, und Herr E. Fischer hatte die Freundlichkeit, uns mitzutheilen, dass er in Gemeinschaft mit F. Armstrong eben im Begriffe sei, über krystallisierte Acetochlor- und Acetobromderivate der Glucose und Galactose eine Mittheilung zu veröffentlichen.

Da unsere eigene Mittheilung sicherlich als letzte bekannt werden wird, möchten wir darauf hinweisen, dass die Versuche über Acetochlorglucose von Dr. v. Arlt, die Ende Jänner dieses Jahres der Wiener Akademie vorgelegt wurden, schon im Herbste vorigen Jahres abgeschlossen waren.

Acetochlorglucose.

Das von v. Arlt beschriebene Verfahren kann wesentlich verkürzt werden. Die Reaction braucht keine Kühlung, im Gegentheile, sie erfolgt bei Wasserbadwärme mit eben so guter Ausbeute und ist dann in zwei Stunden beendet.

Wir haben außer dem γ-Pentacetat, von dem v. Arlt ausgegangen ist, auch die α-Verbindung auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid geprüft. Das α-Pentacetat der Glucose haben wir nach der Vorschrift von Franchimont[3] durch Erhitzen von je 20 *g* Glucose mit 100 *g* Anhydrid und 10 *g* geschmolzenem Natriumacetat mit Leichtigkeit erhalten. Die

[1] Sitzungsber. der preußischen Akademie, 1901, Heft VII.

[2] Sitzungsber. der Münchener Akademie, 1901, Heft 3.

[3] Rec. Trav. chim., 11, 100 (1892).

β-Verbindung von Tanret vermochten wir bisher nicht zu gewinnen.

Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass bei Darstellung des γ-Pentacetats nach den Angaben von Königs und Erwig die Ausbeute mitunter zu wünschen übrig lässt. Es ist dann viel α-Derivat entstanden, welches mit der γ-Verbindung relativ leicht lösliche Mischungen gibt. Dieser Übelstand wird sicher vermieden und die von Königs und Erwig angegebene Ausbeute erreicht, wenn man ihrer Vorschrift im wesentlichen folgt, nach Ablauf der heftigen Reaction aber noch etwa 0·5 *g* Chlorzink einträgt und dann 20 Minuten am Rückflusskühler kocht, dann im übrigen wie von Königs und Erwig angegeben, verfährt. Das bei 112° schmelzende Pentacetat erhielten wir auch aus Traubenzucker und Acetylchlorid. Als 10 *g* Glucose mit 50 *g* Acetylchlorid acht Tage im gut verschlossenen Kolben sich selbst überlassen blieben, das Reactionsgemisch sodann in Chloroform gelöst, mit calcinierter Soda geschüttelt, die Chloroformlösung sodann verdunstet und mit Äther überschichtet wurde, schieden sich nach einiger Zeit reichlich Krystalle ab, die nach dreimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 112° hatten und chlorfrei waren.

Das bei 131° schmelzende α-Acetat wurde bei Eiskühlung ebenso behandelt, wie v. Arlt es für das γ-Acetat beschrieben hat. 5 *g* Acetat waren in 10 *g* Chloroform gelöst und wurden mit 1·5 *g* Aluminiumchlorid und 3·2 *g* Phosphorpentachlorid vermischt.

Als nach etwa 48stündigem Stehen der feste Bodensatz sich nicht mehr verminderte, wurde das entstandene Acetylchlorid mit Eisstückchen zersetzt, mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die getrocknete Lösung im Exsiccator über Paraffin und Schwefelsäure verdunsten gelassen und der Rückstand durch Überschichten mit Äther zum Krystallisieren gebracht. Die aus Äther umkrystallisierte Substanz war schon im Äußeren der aus dem γ-Acetat entstandenen Acetochlorglycose sehr ähnlich, hatte den gleichen Schmelzpunkt von 74° und war, in Chloroform gelöst, rechts drehend, wie der aus dem bei 112° schmelzenden Pentacetat hergestellte Chlorkörper, und ist jedenfalls mit diesem identisch. Der Ver-

such wurde unter Kühlung vorgenommen, um womöglich Umlagerungen zu verhindern. Er verläuft aber ebenso glatt und schon innerhalb von zwei Stunden, wenn im Wasserbade erwärmt wird.

v. Arlt hat bei Versuchen, die Acetochlorglucose zu reducieren, beobachtet, dass hiebei statt reducierter Verbindungen das α-Pentacetat entsteht, also Chlor durch Acetoxyl ersetzt wird, und vermuthet, dass die bei der Reduction in Eisessiglösung entstehenden Acetate unter Bildung von Chlormetall diese Reaction herbeiführen. Wir haben gefunden, dass mit Silberacetat diese Umwandlung sehr glatt vor sich geht.

1 *g* Acetochlorglucose in 10 cm^3 Eisessig gelöst und mit 0·5 *g* feinstgepulvertem, trockenen Silberacetat vermischt, setzten sich beim Erwärmen am Wasserbade rasch um. Nach einer Stunde wurde abfiltriert, und nach dem Eindunsten über Ätzkalk schossen reichliche Mengen chlorfreier Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 132 hatten.

0·1416 *g* gaben 0·2545 *g* CO_2 und 0·0720 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	49·33	49·03
H	5·64	5·69

Es entstand also dasselbe α-Pentacetat wie bei den Versuchen von v. Arlt.

Nicht weniger rasch geht die Reaction aber mit Eisessig allein vor sich.

Beim Kochen einer Lösung von 1 *g* Substanz in 10 *g* Eisessig gab das entweichende Gas in einer mit Silberlösung gefüllten Peligol'schen Röhre schon nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, der nach eben halbstündigem Kochen sich nicht wesentlich mehr vermehrte.

Die Eisessiglösung verdampft, hinterließ einen chlorfreien Körper, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 132° zeigte. Da auch Eisessig die Verwandlung von Acetochlorglucose in das Pentacetat bewirkt, kann bei den Versuchen von Arlt selbstverständlich auch das Lösungsmittel für sich die Umwandlung herbeigeführt haben.

Da Silberacetat die Acetochlorglucose glatt in das Pentacetat überführt, war es wahrscheinlich, dass Silbernitrat eine Acetonitroglucose liefern würde Wäre diese identisch mit der Colley'schen Acetonitrose, so wäre auch sicher, dass die krystallisierte Acetochlorglucose von Arlt mit dem wesentlichen Bestandtheile der amorphen Acetochlorhydrose von Colley identisch wäre.

Fein gepulvertes Silbernitrat und Acetochlorglucose, die in Eisessig gelöst ist, reagieren beim Erwärmen rasch, nitrose Gase treten nur mäßig auf, es gelang jedoch nicht, das Reactionsproduct krystallisiert zu erhalten.

Als die krystallisierende Acetochlorglucose von Arlt nach der Vorschrift von Colley in Salpetersäure eingetragen wurde, entstand bei sehr vorsichtigem Arbeiten eine krystallinische Fällung, wenn dann auf Eis gegossen wurde; diese krystallisierte aus Alkohol aber nicht mehr aus.

Acetochlorgalactose.

Das Galactosepentacetat haben wir genau nach der Vorschrift von Königs und Erwig[1] dargestellt und hiebei bis 80% der Theorie erhalten.

Es sei nebenher bemerkt, dass bei Versuchen, eine isomere Pentacetylverbindung dadurch zu erhalten, dass beim Acetylieren anstatt Natriumacetat Zinkchlorid verwendet wird, ein bisher nicht krystallisiertes Product entstand.

Die Überführung des, wie Königs und Erwig angeben, bei 142° schmelzenden Pentacetates in das Acetochlorid haben wir zunächst genau so vorgenommen, wie es v. Arlt für die Acetochlorglucose beschreibt, später aber auch durch zweistündiges Erwärmen. Es kamen auf 10 *g* Acetat 20 *g* Chloroform, 6·25 *g* Phosphorpentachlorid, 2·5 *g* Aluminiumchlorid. Die weitere Behandlung der Reactionsmasse war in allen Stücken gleich den Vorschriften von Arlt. Die durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigten Krystalle bilden weiße Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 82°, die in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich sind und in einer Ausbeute von

[1] Berl. Ber., 22, 2207 (1889).

80% der Theorie erhalten werden. In Chloroform gelöst war bei $c = 1$ und $t = 20$ $[\alpha]_D = +212 \cdot 25$. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0·2855 *g* gaben 0·4775 *g* CO_2 und 0·1345 *g* H_2O.
II. 0·5635 *g* gaben 0·2177 *g* AgCl (nach Carius).
III. 0·4750 *g* gaben 0·1880 *g* AgCl (mit Kalk geglüht).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_9Cl$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C	45·84	45·62	—	—
H	5·18	3·27	—	—
Cl	9·68	—	9·55	9·78

1 *g* des Chlorproductes wurden in 10 cm^3 Eisessig gelöst und 0·5 *g* Silberacetat in völlig trockenem, äußerst feingepulverten Zustande zugegeben. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde von dem Chlorsilber, das sich abgeschieden hatte, abfiltriert, die Lösung am Wasserbade eingeengt und im Exsiccator krystallisieren gelassen. Durch einmaliges Umkrystallisieren zeigte die völlig chlorfreie Verbindung den Schmelzpunkt 142° (constant), und war danach dasselbe Galactosepentacetat, aus welchem die Acetochlorgalactose dargestellt war.

0·1560 *g* Substanz gaben 0·2815 *g* CO_2 und 0·0830 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_{11}$	Gefunden
C	49·33	49·22
H	5·64	5·95

Da die bei 142° schmelzende Pentacetylgalactose aus der Acetochlorverbindung daher wieder rückerhalten wird, zeigt sie sich hierin der bei 131° schmelzenden α-Pentacetylglucose ganz ähnlich, der sie auch darin gleicht, dass beide unter Anwendung von Natriumacetat als Katalysator der Acetylierung entstehen. Es empfiehlt sich deshalb auch, dieses Galactoseacetat als α-Verbindung zu bezeichnen, wenn auch isomere Galactoseacetate bis jetzt nicht beschrieben sind.

Nachdem E. Fischer und Armstrong beschrieben hatten,[1] dass Galactose, mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre anhaltend geschüttelt, reagiert und hiebei in Acetochlorgalactose übergeht, welche als amorpher Syrup entsteht, haben wir diesen Versuch nach der von Fischer und Armstrong beschriebenen Vorschrift wiederholt und mit unserer krystallisierten Verbindung Impfversuche unternommen. Diese scheiterten aber nicht bloß direct an dem Rückstande der getrockneten ätherischen Lösung, sondern dann auch, als diese durch partielles Fällen mit Petroläther in verschiedene Fractionen zerlegt worden war.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Da die Acetochlorverbindungen der beiden Zucker aus den Pentacetaten durch Verdrängung einer Acetoxylgruppe durch Chlor entstehen, bleibt, vorausgesetzt dass man in den Pentacetaten die Zucker als Aldehyde auffasst, für das Chlor die Wahl zwischen fünf Stellungen, und sogar zwischen sechsen, wenn man für die Zucker Anhydridformeln in Betracht zieht.

Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin war voraussichtlich eine Einschränkung zwischen den Stellen 1, beziehlich 2 einerseits und den Stellungen 3 bis 6 anderseits zu treffen. Denn reagiert eine der Acetochlorverbindungen mit Phenylhydrazin derart, dass das Chlor durch den Phenylhydrazinrest substituiert wird, verseift man sodann und lässt dann neuerdings in üblicher Weise Phenylhydrazin und Eisessig einwirken, so ist, falls das Chlor die Stellung 1 oder 2 hatte, lediglich Phenylglucasazon, eventuell eine um 2H reichere Verbindung zu erwarten, falls es aber in einer der Stellungen 3 bis 6 gebunden war, sind Phenylhydrazinderivate mit drei Phenylhydrazinresten.

Die Versuche ließen sich in den angedeuteten Stufen allerdings nicht durchführen, da reines Phenylhydrazin, wenn es überhaupt einwirkt, nicht bei der Eliminierung des Chlors stehen bleibt, sondern sofort tiefer eingreift, und Natrium-

[1] Sitzungsber. der preußischen Akademie, Heft VII, 1901.

phenylhydrazin recht schlechte Ausbeuten gibt, so dass diese Reaction bisher eingehender nicht verfolgt werden konnte.

a) Einwirkung auf Acetochlorglucose.

Zunächst wurde, entsprechend einer äquimolecularen Mischung, 3 *g* der Acetochlorglucose mit 1·8 *g* Phenylhydrazin in 10 cm^3 Chloroform gelöst am Wasserbade gekocht, bis sich das abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin nicht mehr vermehrte, was sechs Stunden in Anspruch nahm. Es hatten sich statt 1·1 nur 0·5 *g* salzsaures Phenylhydrazin abgeschieden. Das tief rothgelb gefärbte Filtrat schied, mit Petroläther vermischt, Krystalle ab, die, wiederholt aus Chloroform umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 128° hatten. Ihre Menge betrug nun 0·27 *g*. Sie sowohl, wie salzsaures Phenylhydrazin traten bei überschüssigem Phenylhydrazin viel reichlicher auf. 2 *g* der Chlorverbindung mit 4 *g* Phenylhydrazin hatten schon nach einer Stunde 0·6 *g* salzsaures Salz, berechnet 0·74 *g*, abgeschieden, und von der bei 128° schmelzenden Verbindung ließen sich 0·9 *g* isolieren.

Die Krystalle enthalten Stickstoff, sind chlorfrei, bilden weiße spröde Prismen mit einem schwachen gelblichen Stich und sind in Äther, Petroläther und kaltem Chloroform nicht oder sehr schwer, leicht in heißem Chloroform und in Alkohol, in diesem bei Zimmertemperatur im Verhältnis von etwa 1:18 löslich. Die alkoholische Lösung erwies sich als optisch inactiv.

I. 0·1414 *g* vacuumtrocken gaben 0·3280 *g* CO_2 und 0·0825 *g* H_2O.
II. 0·1363 *g* vacuumtrocken gaben 0·3155 *g* CO_2 und 0·0812 *g* H_2O.
III. 0·1550 *g* vacuumtrocken gaben 25·5 cm^3 N bei 15° und 732 *mm*.
IV. 0·3430 *g* vacuumtrocken gaben 57 cm^3 N bei 16° und 729 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	63·27	63·14	—	—
H	6·53	6·67	—	—
N	—	—	18·65	18·70

Die Analysendaten zeigen, dass die Gewinnung eines Hydrazins von der Formel $C_6H_7O(C_2H_3O)_4N_2H_2.C_6H_5$ nicht eingetreten ist, denn für dieses berechnen sich: N 54·79 H 5·94, N 6·39%.

Die Analysenzahlen stimmen für eine Verbindung $C_{24}H_{30}O_3N_6$, welche aus Glucose durch Reaction mit 3 Molecülen Phenylhydrazin unter Austritt von 3 Molecülen Wasser entstehen kann, und welche die gleiche Zusammensetzung hat wie Acetylphenylhydrazin.

In 100 Theilen:

	$3C_8H_{10}N_2O = C_{24}H_{30}N_3O_6$ Berechnet	Gefunden im Mittel
C	63·90	63·21
H	6·70	6·60
N	18·76	18·68

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Landsberger mit absolutem Alkohol zeigte, dass Acetylphenylhydrazin vorliegt.

$s = 0·2193$, $L = 11·2$ am Alkohol vom sp. G. 0·781, $c = 11·5$, $e = 0·2$, $M = 144$, während für Acetylphenylhydrazin sich 150 berechnet.

Das Acetylphenylhydrazin entsteht bei Verseifung der Acetylchlorhydrose, das Glycosederivat, welches dabei als Hauptproduct entsteht, ist bisher aus den syrupösen Mutterlaugen nicht zu isolieren gewesen.

b) Einwirkung auf Acetylchlorgalactose.

In gleicher Weise wie vom Glucosechlorproducte wurde von dem der Galactose ein Hydrazinderivat dargestellt: 3 *g* des Chlorproductes wurden mit 5 *g* Phenylhydrazin am Wasserbade circa eine Stunde erhitzt, vom abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisieren gelassen. Die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Chloroform rein weißen Nadeln zeigen einen constanten Schmelzpunkt von 128°, also denselben, wie das früher erwähnte Acetylphenylhydrazin aus Glucose. Ein Gemenge beider Körper schmolz gleichfalls bei 128°.

In der Krystallform herrscht gleichfalls große Ähnlichkeit, ebenso in den Löslichkeitsverhältnissen, und die Verbindung aus Acetochlorgalactose ist ebenso optisch inactiv wie die aus Glycose. Die Analyse ergab auch die gleiche Zusammensetzung.

I. 0·1442 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben 0·3336 *g* CO_2 und 0·0900 *g* H_2O.
II. 0·1213 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben 20·7 *cm*³ N bei 21° und 731 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	63·90	63·11	—
H	6·70	6·99	—
N	18·76	—	18·86

Auch bei der Acetochlorgalactose sind die entstandenen Phenylhydrazinderivate deshalb noch zu isolieren.

Acetochlormilchzucker.

Über diesen wird seinerzeit Herr Bodart berichten. Es sei deshalb nur erwähnt, dass dieser mit Leichtigkeit entsteht, wenn in eine Suspension von getrocknetem Milchzucker in stark gekühltem Essigsäureanhydrid Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Nach einigen Tagen ist alles in Lösung gegangen. Wird im Vacuum die Hauptmenge des Anhydrids abdestilliert und der bräunliche Rückstand nach dem Lösen in Benzol mit Äther oder Petroläther vermischt, so krystallisiert der Acetochlormilchzucker in feinen Nadeln aus. Sie sind bis auf Ligroin in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmelzen äußerst unscharf.

Wird die Lösung in Eisessig mit etwas mehr als einem Molecül feingepulvertem Silberacetate erwärmt, so krystallisieren aus dem Filtrate vom Chlorsilber nach dem Einengen Nadeln, die denselben Schmelzpunkt haben, wie der aus Milchzucker direct darstellbare Octacetylmilchzucker.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Krystalle, die äußerlich Ähnlichkeit mit dem aus Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose entstandenen Acetylphenylhydrazin haben.

Acetochlorsaccharose, aus Rohrzucker in analoger Weise dargestellt, wurde als Syrup erhalten, der bei allen Krystallisationsversuchen amorph blieb.

Über neue Diphenylaminderivate

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Die Nitroderivate des Diphenylamins und seiner Substitutionsproducte bilden das hauptsächlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung der substantiven Schwefelfarbstoffe, welche seit Vidal eine so große technische Bedeutung erlangt haben. Fast alle größeren Farbenfabriken haben in der letzteren Zeit neue Diphenylaminderivate dargestellt und in Patenten erwähnt, da die daraus erhältlichen Farbstoffe[1] wegen ihrer hervorragenden Echtheitseigenschaften steigende Verbreitung in der Färberei gefunden haben, so dass eine wissenschaftliche Untersuchung nach dieser Richtung hin von Interesse schien.

Zur Darstellung dieser nitrierten Diphenylaminderivate benützt man die Einwirkung der technisch jetzt leicht zugänglich gewordenen *o*- und *p*-Nitrochlorbenzole, sowie deren Substitutionsproducte (Sulfosäuren, Carbonsäuren), in denen bekanntlich das Chloratom sehr reactionsfähig ist, auf primäre aromatische Amine und deren Substitutionsproducte (Amidophenole, Amidophenolcarbonsäuren und sulfosaure Diamine). Die Vereinigung der beiden Componenten zu einem substituierten Nitrodiphenylaminderivat lässt sich durch das Schema ausdrücken:

---

[1] Immedialschwarz von Leopold Cassella in Frankfurt a. M. D. R. P. 103861 und 104283, Katigenschwarz von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer in Elberfeld. D. R. P. 112181.

NH_2 + Cl NO_2 NO_2 → NH NO_2 NO_2,

(x)

wobei *x* ein beliebig substituierter Benzolrest sein kann und an Stelle des obigen Dinitrochlorbenzols (1 : 3 : 4) Substitutionsproducte desselben oder auch substituierte *o*- und *p*-Nitrochlorbenzole angewendet werden können. Die Vereinigung erfolgt glatt durch Erwärmen theoretischer Mengen der beiden Componenten in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Neutralisationsmittels, wie Soda oder Natriumacetat (Nietzki).[1] Nur selten muss man die Condensation bei höherer Temperatur unter Druck vornehmen. Bei der Versuchsreihe, über welche ich in dieser Mittheilung berichte und welche ich unter Mithilfe des Herrn Marcus Schifferes ausgeführt habe, wurde von einer Dinitrochlorbenzoësäure ausgegangen, über welche außer in der Patentliteratur noch keine Angaben vorliegen und welche sich durch ein ungemein reactionsfähiges Chloratom auszeichnet.

Dinitrochlorbenzoësäure.

Nach dem D. R. P. 106510 der Firma Kalle & Cie. in Biebrich gelingt es, durch Nitrieren von *o*-Chlorbenzoësäure in schwefelsaurer Lösung mit 2 Molecülen Salpetersäure eine Dinitrochlorbenzoësäure vom Schmelzpunkte 199 bis 200° zu erhalten, welche sich von der von Hübner[2] bereits beschriebenen Dinitrochlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 238°) wesentlich unterscheidet. Man verfährt dabei nach den Angaben des Patentes folgendermaßen:

Man rührt 22 *g* Kalisalpeter in eine Lösung von 30 *g* der technisch gegenwärtig leicht zugänglich gewordenen *o*-Chlorbenzoësäure in 200 *g* concentrierter Schwefelsäure ein. Die dabei sich zuerst abscheidende Mononitrochlorbenzoësäure (vom Schmelzpunkte 165°) geht beim weiteren mäßigen Erwärmen auf 70 bis 75° wieder in Lösung, worauf man mit dem

[1] Berl. Ber., XXVIII, 2973, sowie D. R. P. 103861 und 104283.

[2] Ann. der Chemie, 222, S. 195 bis 201.

Eintragen von noch 22 *g* Kalisalpeter fortfährt und die Temperatur bis auf 100° erhöht. Die Masse wird zum Schlusse dickflüssig in 400 cm^3 Eiswasser eingetragen, wobei sich die neue Dinitrochlorbenzoësäure in weißen Flocken abscheidet.

Da diese noch nicht näher untersucht ist, dürften einige nähere Mittheilungen über sie am Platze sein. Die Säure besitzt stark saure Eigenschaften, so dass sie Essigsäure aus ihren Salzen freizumachen vermag. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und krystallisieren gut, besonders das Ammoniaksalz krystallisiert in gelben, durchsichtigen, schön ausgebildeten rhombischen Prismen. Wegen der großen Beweglichkeit des Chloratoms muss man bei Darstellung der Salze durch Neutralisieren mit Alkalien, respective Ammoniak, einen Überschuss des Neutralisationsmittels vermeiden, da in beiden Fällen das Chlor gegen Hydroxyl, respective die Amidogruppe ausgetauscht wird unter Bildung der weiter unten erwähnten Dinitroanthranil-, respective Dinitrosalicylsäure.

Da, wie im Patente angegeben, von der Säure schon eine Chlor- und Stickstoffbestimmung gemacht wurde, wurde von derselben nur noch eine Verbrennung vorgenommen.

Analyse.

0·1468 *g* Substanz gaben 0·1828 *g* Kohlensäure und 0·0175 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_3N_2O_6Cl$	Gefunden
C	34·08	33·97
H	1·22	1·32

Constitutionsnachweis.

Kocht man Chlordinitrobenzoësäure längere Zeit mit etwas überschüssigem Ammoniak, so wird das Chloratom eliminiert und durch die Amidogruppe ersetzt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man die Säure als hellgelben Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie schöne goldgelbe Täfelchen vom Schmelzpunkte 265°. Sie ist mit der

von Salkowski[1] beschriebenen Säure identisch. Dieser kommt die Stellung 3 : 5-Dinitro-2-Amino zu. Um noch einen zweiten Nachweis zu führen, wurde die Chlornitrobenzoësäure in die entsprechende 3 : 5-Dinitrosalicylsäure überführt, welche sich mit der von Hübner[2] beschriebenen (vom Schmelzpunkte 173°) identisch erwies.

1 *g* Dinitrochlorbenzoësäure wurden mit der doppelt äquivalenten Menge Natronlauge 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure krystallisiert aus der wässerigen Lösung die 3 : 5-Dinitrosalicylsäure in braungelben Nadeln aus. Schmelzpunkt 173°. Die Eigenschaften der Säure stimmen vollständig mit den von Hübner beschriebenen überein, so dass von einer Analyse Abstand genommen werden konnte. Die Stellung der Dinitrochlorbenzoësäure ergibt sich demnach als von folgendem Schema:

COOH
Cl
NO_2 NO_2.

Dinitrochlorbenzoësäureäthylester.

2 *g* Dinitrochlorbenzoësäure wurden in dem fünffachen Volumen absoluten Alkohols gelöst, wegen der Trübung filtriert und in die klare Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas wird sehr rasch absorbiert, und die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bis zur Siedetemperatur des Alkohols. Nach circa 2 Stunden wird kein Gas mehr aufgenommen. Nun wird die schwach getrübte Flüssigkeit bis zur Trockene verdampft. Der breiige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, Soda bis zur alkalischen Reaction zugegeben und der Ester im Scheidetrichter mit Äther extrahiert. Lässt man die wässerige Lösung ab und säuert an, so fällt circa die Hälfte der angewandten Säure unverändert aus. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, wobei der flüssige Ester beim Berühren

[1] Ann., 173, 45.
[2] Ann., 195, 45. Siehe auch Monatshefte für Chemie, 1898, S. 151.

mit einem Glasstabe fest wird. In Ligroin ist er löslich und krystallisiert hieraus in schwach gelblich gefärbten langen Täfelchen. Schmelzpunkt 54°.

Analyse.

0·1471 *g* Substanz gaben, nach Carius behandelt, 0·0752 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7N_2ClO_6$	Gefunden
Cl	12·92	12·65

Condensationsproducte.

Dieselben sind größtentheils gelb bis roth gefärbte Verbindungen, die in Wasser, Alkohol oder Eisessig leicht löslich sind und in mehr oder weniger gut ausgebildeten Krystallen krystallisieren.

Infolge der zwei Nitrogruppen besitzen sie stark saure Eigenschaften, so dass sie Essigsäure aus ihren Salzen freizumachen imstande sind. Sie geben daher mit Basen intensiv gefärbte, wasserlösliche Salze, die man zumeist aus ihren Lösungen in hübschen Krystallen erhalten kann.

Diejenige Condensation, die mit einem Diamin vorgenommen wurde, vermag auch mit Mineralsäuren saure Salze zu liefern; doch sind diese sehr unbeständig und dissociieren schon beim Kochen mit Wasser.

o, p-Dinitrodiphenylamincarbonsäure.

(Condensation mit Anilin.)

NO_2 NH

NO_2 COOH

6·1 *g* Dinitrochlorbenzoësäure und 2·3 *g* Anilin wurden unter Zusatz von 7 *g* essigsaurem Natron in wässerig alkoholischer Lösung circa 2 Stundem am Rückflusskühler erhitzt; die Lösung färbt sich schon nach einigen Minuten schön orangeroth infolge Bildung des Natriumsalzes der Dinitrodiphenylamin-

carbonsäure. Nach circa 2 Stunden ist die Reaction beendet. Man säuert mit Salzsäure an und saugt nach dem Erkalten den dunkelgelben krystallinischen Niederschlag ab.

Die entstandene Verbindung ist eine Dinitrodiphenylamincarbonsäure, die aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nädelchen krystallisiert. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die gelbe Substanz bei 214° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammen. Die Säure ist isomer mit der aus Anthranilsäure und Dinitrochlorbenzol von Jourdan[1] beschriebenen Dinitrophenylaminobenzoësäure (Schmelzpunkt 262 bis 264°).

In kaltem Wasser ist sie kaum, in heißem Wasser mäßig löslich; leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Kaum merklich in Äther, Chloroform; mäßig in Benzol, vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Das Natriumsalz ist in Wasser mit orangerother Farbe löslich und krystallisiert in dunkelgelben, verfilzten Nädelchen.

Das Kalisalz stellt schöne rothe Nädelchen dar; es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Das Calciumsalz wurde in orangegelben langen Täfelchen, das Baryumsalz in gelben langen Tafeln erhalten.

Sehr gut krystallisiert das Ammoniumsalz, das man in rothen, durchscheinenden, monoklinen Prismen aus der wässerigen Lösung erhalten kann. Herr Hofrath Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Messung derselben vorzunehmen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 9337 : 1 : 1 \cdot 9227$$

$$aa = 107° \, 67'$$

Die Krystalle zeigen die Formen 001, 103, 101, 110, 279 und sind nach der Symmetrieaxe verlängert.«

Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniaksalzes fällt das Silbersalz als gelber Niederschlag.

Acetylderivat. Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine gut charakterisierte Verbindung, die in Wasser schwer, in

[1] Berl. Ber., XVIII, 1448.

Alkohol leicht löslich ist. Kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 209 bis 210°.

Das Benzoylproduct ist ebenfalls in Wasser schwerer als in Alkohol löslich; es krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Zur Analyse wurde das Calciumsalz hergestellt, bei 120° getrocknet und durch Glühen in CaO überführt.

Analyse.

0·1468 *g* Substanz ergaben beim Glühen 0·0125 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{13}H_7N_3O_6)\frac{Ca}{2}$	Gefunden
CaO	8·69	8·51

Dinitroakridon:

NO_2 NH

NO_2

CO

Behandelt man das Condensationsproduct von Anilin mit 3:5-Dinitro-6-Chlorbenzoësäure mit der zehnfachen Menge concentrierter Schwefelsäure, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser ein Akridinderivat.

2 *g* Dinitrodiphenylamincarbonsäure wurden mit 20 *g* concentrierter Schwefelsäure 5 Stunden lang am Wasserbade bei Siedetemperatur des Wassers erwärmt, wobei die anfangs orangerothe Lösung in tief dunkelbraun umschlägt. Hierauf gießt man in viel Wasser, macht schwach ammoniakalisch und saugt den braunen feinen Niederschlag von dem Ammoniumsalz der veränderten Säure ab.

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaum löslich in Benzol und Xylol; schwer in siedendem Eisessig und Alkohol, leicht in Pyridin. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in

glänzenden, sehr kleinen Schuppen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

o, p-Dinitro-*p*-Oxydiphenylamincarbonsäure.

(Condensation mit *p*-Amidophenol.)[1]

NO_2 NH

NO_2 COOH OH

12·3 *g* Chlordinitrobenzoësäure und 5·2 *g* *p*-Amidophenol wurden unter Zusatz von 7 *g* essigsaurem Natrium in wässerig alkoholischer Lösung in einem Kolben mit Rückflussrohr circa $^3/_4$ Stunden erhitzt. Schon während des Kochens macht sich ein harzig geschmolzener Körper bemerkbar, der beim Erkalten zu einer harten Kruste erstarrt. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure in schön glänzenden, rothen Schuppen aus. Spült man die Krystalle von dem erstarrten Kuchen ab und löst sie in viel heißem Wasser, so krystallisiert das Condensationsproduct in wunderschön glänzenden, dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 103° (Patentangabe 105°).

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; in wenig heißem Wasser schmilzt sie zusammen, löst sich aber auf Zusatz von viel heißem Wasser vollständig auf. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Chloroform; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In Benzol mäßig beim Erwärmen löslich, vollkommen unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz ist in Wasser äußerst leicht löslich und krystallisiert aus der tief dunkelrothen Lösung in mikroskopisch kleinen, rothen Nadeln. Das Kalisalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, gibt kleine, rothe, sternförmig angeordnete, kurze Nadeln. Das Ammoniumsalz bildet rothe sechsseitige Täfelchen.

Das Calciumsalz krystallisiert beim Erkalten in kleinen dunkelrothen Nadeln aus.

---

[1] D. R. P. 108872 (Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct schwarzfärbenden Farbstoffes).

Sehr leicht löslich ist das Baryumsalz, das in kleinen, zerfließlichen, rothen Nadeln krystallisiert.

Beim Versetzen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat fällt ein braunrother Niederschlag, der sofort schwarz wird und an den Wänden des Probeglases Silber als metallischen Spiegel abscheidet. Ist überschüssiges Ammoniak vorhanden, so scheint auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in Lösung zu bleiben, da die Farbe in Violettroth umschlägt. Beim Kochen scheidet auch diese Lösung Silber ab.

Analyse.

0·1600 *g* Substanz gaben 0·2852 *g* Kohlensäure und 0·0362 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_7$	Gefunden
C	48·90	48·61
H	2·82	2·51

Mit Essigsäureanhydrid gibt die Säure eine gut charakterisierte Acetylverbindung, aus viel heißem Wasser in rothen Nädelchen erhältlich. Schmelzpunkt 97 bis 99° bei beginnender Zersetzung.

Das Benzoylderivat, das man beim Kochen mit Benzoylchlorid erhält, ist gut charakterisiert und krystallisiert aus viel heißem Wasser in rosagelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 123°.

_o, p_-Dinitrophenyl-α-Naphtylamincarbonsäure.

(Condensation mit α-Naphtylamin.)

NO_2 NH

NO_2 COOH

6·1 *g* Dinitrochlorbenzoësäure wurden mit 3·5 *g* α-Naphtylamin unter Zusatz von 7 *g* essigsaurem Natrium in alkoholisch-wässeriger Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Obzwar schon nach einiger Zeit der Farbenumschlag nach Roth erfolgt, erhitzt man noch solange, bis die Flüssigkeit nicht

mehr nach α-Naphtylamin riecht. Ist die Condensation beendet, was nach circa einer Stunde der Fall ist, so verdünnt man mit Wasser; es fällt Dinitrophenyl-α-Naphthylamincarbonsäure als ziegelrothfarbener krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung krystallisiert aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 150 bis 151°.

In kaltem Wasser kaum, in heißem schwer löslich, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Mäßig in Äther und Chloroform; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, vollkommen unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in kleinen orangerothen Tafeln; das Kalisalz in orangerothen Nadeln, das Ammoniaksalz in mikroskopisch kaum sichtbaren Nädelchen. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz als orangegelber krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen oder längeren Stehen unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt.

Auf Zusatz von $CaCl_2$ zur Lösung des Natrium- oder Kalisalzes fällt ein rother Niederschlag, der sich beim Kochen in dunkelvioletten glänzenden Nädelchen absetzt. Es dürfte hier wahrscheinlich zuerst zur Bildung eines sauren Salzes gelangen.

Genau so verhält sich das Baryumsalz, das man auf Zusatz von $BaCl_2$ erhalten kann. Dunkelbraunviolette, büschelförmig angeordnete, kleine Nadeln. Beide Salze sind sowohl in kaltem, als auch heißem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösungen beider Salze sind dunkelgelb gefärbt.

Die Acetylverbindung erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Die Benzoylverbindung ist in kleinen rothen Nadeln aus verdünntem Alkohol erhältlich.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 120° getrocknet und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in $BaSO_4$ überführt.

Analyse.

0·1485 *g* Substanz ergaben 0·0420 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{18}H_{11}N_3O_6)\frac{Ba}{2}$	Gefunden
Ba	16·29	16·61

o, p-Dinitrophenyl-β-Naphtylamincarbonsäure.

(Condensation mit β-Naphtylamin.)

NO_2 NH

NO_2 COOH

6·1 *g* Dinitrochlorbenzoësäure und 2·5 *g* β-Naphtylamin wurden mit 7 *g* essigsaurem Natrium in wässerig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade circa eine halbe Stunde erhitzt, wobei die anfangs gelbliche Lösung allmählich in Roth umschlägt. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit Wasser, lässt erkalten und saugt den orangerothen feinen Niederschlag ab.

Das Condensationsproduct ist eine Dinitrophenyl-β-Napthylamincarbonsäure, die man aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol in mikroskopisch kleinen, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkte 238 bis 239° erhält.

Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heißem mäßig löslich; leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiert in kleinen, orangerothen, länglichen Tafeln. Ebenso das Kalisalz. Das Ammoniumsalz fällt beim Erkalten in vierseitigen, rothen, glänzenden Täfelchen aus.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes erhält man das Silbersalz als gelben krystallinischen Niederschlag, der beim Kochen sich roth färbt.

Wie bei der α-Verbindung scheint sich auch hier auf Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zur Lösung eines

Alkalisalzes zuerst eine Art sauren Salzes zu bilden, da die so erhaltenen orangerothen Niederschläge das Baryum- oder Calciumsalz beim Kochen in dunkelrothen Nädelchen abscheiden. Die beiden Salze sind mit gelber Farbe schwer löslich in heißem Wasser.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt die Säure die Acetylverbindung, die in Alkohol leicht löslich auf Zusatz von Wasser eine gelbe Emulsion gibt.

Das beim Kochen mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoylderivat gibt aus Alkohol orangegelbe glänzende Nädelchen. Schmelzpunkt über 300°.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 120° getrocknet und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in $BaSO_4$ überführt.

Analyse.

0·1482 *g* Substanz ergaben 0·0419 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{18}H_{11}N_3O_6)\frac{Ba}{2}$	Gefunden
Ba	16·29	16·37

Bei Behandlung mit concentrierter Schwefelsäure entsteht analog der Condensation mit Anilin ein Dinitronaphtakridon.

o, p-Dinitrodiphenylamindicarbonsäure.

(Condensation von Dinitrochlorbenzoësäure mit Anthranilsäure.)

NO_2 NH

NO_2 COOH COOH

6·1 *g* Dinitrochlorbenzoësäure und 3·7 *g* Anthranilsäure wurden mit 10·2 *g* essigsaurem Natron in wässeriger Lösung circa eine Stunde gekocht, wobei die anfangs gelbliche Flüssigkeit sich tiefdunkelroth färbt. Lässt man erkalten und säuert mit Salzsäure an, so fällt Dinitrodiphenylamin-

dicarbonsäure als flockiger gelbbrauner Niederschlag. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen, prachtvoll glänzenden Nadeln. Im Capillarrohre erhitzt, fängt die Substanz bei 135° zu sintern an, bei 153° zu schmelzen und ist bei 159° vollkommen geschmolzen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich, leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin.

Die Alkalisalze geben dunkelroth gefärbte Lösungen, sind äußerst leicht in Wasser löslich und krystallisieren schlecht.

Das Calciumsalz fällt als fein krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium; es ist sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser kaum löslich.

Das Baryumsalz erhält man beim Erkalten der Lösung in glänzenden, kleinen, orangegelben Nadeln. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als gelber käsiger Niederschlag. Es färbt sich beim Kochen dunkelgelb.

Das Acetylproduct der Verbindung ist in gelben kleinen Nadeln aus Eisessig erhältlich. Schmelzpunkt 254 bis 255°.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 120° getrocknet und als $BaSO_4$ bestimmt.

Analyse.

0·1218 *g* Substanz gaben 0·0586 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen.

	Berechnet für $C_{14}H_7N_3O_8Ba$	Gefunden
Ba	28·42	28·27

Von der chemischen Fabrik Kalle und Cie. in Bieberich a. Rh. wurde mir zur Ausführung dieser Arbeit ein größeres Quantum Dinitrochlorbenzoësäure in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich der genannten Firma an dieser Stelle besten Dank sage.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

X. SITZUNG VOM 25. APRIL 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. III, Heft VIII (October 1900). — Monatshefte für Chemie, Bd. 21, Register; Bd. 22, Heft II (Februar 1901); Heft III (März 1901).

Herr Dr. Konrad Helly in Wien dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Ausführung entwickelungsgeschichtlicher Arbeiten über das Pankreas.

Herr Prof. Dr. O. Tumlirz in Czernowitz übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Compressibilität und Cohäsion der Flüssigkeiten«.

Das c. M. Herr Prof. Rudolf Hoernes in Graz übersendet eine Mittheilung: »Über *Limnocardium Semseyi* Halav. und verwandte Formen aus den oberen pontischen Schichten von Königsgnad (Királykegye)«.

Herr Dr. Anton Wassmuth, ord. Professor der mathematischen Physik an der Universität Graz, übersendet eine Arbeit, betitelt: »Das Restglied bei der Transformation des Zwanges in allgemeine Coordinaten«.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Hans Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Herrn Leopold Ritter v. Portheim ausgeführte Arbeit: »Über die Nothwendigkeit des Kalkes für Keimlinge, insbesondere bei höherer Temperatur«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag von Privatdocent Herrn Dr. Josef v. Geitler, betitelt: »Über die durch Kathodenstrahlen bewirkte Ablenkung der Magnetnadel«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der Prager deutschen Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Hans Meyer: »Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren«.

Das w. M. Herr Director Prof. R. v. Wettstein übersendet eine Abhandlung von Frau Emma Lampa, betitelt: »Über die Entwickelung einiger Farn-Prothallien«.

Herr Julius A. Reich übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Neue Beiträge zur Frage der Constitution und Bildungsweise des Chlorkalkes«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht zwei Abhandlungen aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck von Herrn Prof. I. Klemenčič, betitelt:

I. »Über die Beziehung zwischen Permeabilität und magnetischer Nachwirkung«.

II. »Über den Einfluss der Härtungsnachwirkungen auf die Abnahme des magnetischen Momentes«.

Derselbe legt ferner eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Franz Hlavati vor: »Eine experimentelle Prüfung der Clausius-Mosotti'schen Formel«.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. Edm. v. Mojsisovics legt folgende Abhandlungen für die »Mittheilungen der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften« vor:

XXIII. (Neue Folge II.) »Allgemeiner Bericht und Chronik der im Jahre 1900 im Beobachtungsgebiete eingetretenen Erdbeben«.

XXIV. (Neue Folge III.) »Bericht über die seismischen Ereignisse des Jahres 1900 in den deutschen Gebieten Böhmens«, von Herrn Dr. V. Uhlig, c. M. k. Akad.

XXV. (Neue Folge IV.) »Bericht über die Erdbebenbeobachtungen in Kremsmünster im Jahre 1900«, von Herrn Prof. P. Franz Schwab.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht vier in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über Einwirkung von Baryumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde«, von Herrn Anton Lederer.

II. »Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd«, von den Herren V. Löwy und F. Winterstein.

III. »Über Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin«, von den Herren E. Friedjung und G. Mossler.

IV. »Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper«, von den Herren F. Kaufler und C. Pomeranz.

Das w. M. Herr Prof. F. Becke legt einen Bericht über den Staubschnee vom 11. März 1901 vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Foveau de Courmelle, Dr., L'année électrique, électrothérapique et radiographique. Revue annuelle des progrès électriques en 1900. Paris, 1901. 8°.

Ministère de l'Instruction et des Beaux-Arts in Paris, Carte photographique du Ciel. Zone +1, feuille 99; zone +3, feuilles 105, 112, 122, 123, 127, 155, 176, 178; zone +5, feuilles 102, 180; zone +7, feuille 101; zone +9, feuilles 100, 101, 103, 112, 119. 126. Paris. 4°.

Neuzeit C. E., Die Schöpfung oder das Walten der Natur. Leipzig, 1901. 8°.

Oechsner de Coninck M., La Chimie de l'Uranium. Historique comprenant les recherches principales effectuées sur l'Uranium et ses composés de 1872 à 1901. Montpellier, 1901. 8°.

Queensland Museum, Annals, No 5. Occasional notes. Brisbane, 1900. 8°.

Sante Pini, Beschreibung, wie die Messungen der Wassergeschwindigkeit mit Hilfe des Ein- und Mehr-Düsen-Instrumentes »Injector« (System Pini) ausgeführt werden und welche Regeln hiebei zu befolgen sind. Wien, 1900. 8°.

Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Vor kurzem habe ich gezeigt,[1] dass die bisher unzugänglichen Chloride der Pyridincarbonsäuren leicht entstehen, wenn als chlorierendes Agens Thionylchlorid verwendet wird. Die Erfolge, welche mit dieser Methode erzielt wurden, haben mich veranlasst, die Verwendbarkeit des Schwefligsäurechlorids an den verschiedensten Gruppen organischer Carbonsäuren zu erproben, und ist in folgendem ein Theil der erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Allgemeines über Chlorierungen mit $SOCl_2$.

Während die Einführung des Thionylrestes in organische Verbindungen wiederholt, namentlich von Michaelis und dessen Schülern, unternommen wurde,[2] und auch zur Darstellung von Nitrilen und Allophansäureestern die wasser-, beziehungsweise alkoholabspaltende Kraft dieser Substanz Verwendung gefunden hat,[3] sind seltsamerweise — obwohl der

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

[2] D. R. P. Kl. 22, 59062. — Ber., 22, 2228; 23, 3480; 24, 745, 757; 27, 2540; 28, 1012; 30, 1009; 31, 2179. — Ferner Ber., 20, 1952; 23, 1845. — Ann., 143, 266; 270, 114; 274, 173. — Gaz., 20, 362. — Soc., 1889, I, 48 u. s. f.

[3] Ber., 26, 2171. — Ann., 274, 312. — C. r., 119, 337.



Mangel an einer bequemen Methode zur Darstellung reiner Säurechloride sich oftmals fühlbar gemacht hat und der glatte Zerfall des Schwefligsäurechlorids:

$$SO\langle{}^{Cl}_{Cl} + R{-}COOH = SO_2HCl + R{-}COCl$$

in seine beiden gasförmigen Componenten die vielfach schwierige Trennung der mit Hilfe der Phosphorchloride erhaltenen Reactionsproducte unnöthig gemacht hätte — nur in zwei vereinzelten Fälle Versuche ausgeführt worden, das bei dem Zerfalle von Thionylchlorid nascierende Chlor zu verwerten.

Im Jahre 1883 haben nämlich Heumann und Köchlin[1] Butyryl-, Benzoyl-, Cinnamyl- und Toluolsulfochlorid mittels $SOCl_2$ gewonnen, und Auger[2] gelangte auf dieselbe Art zum Malonylchlorid.

Hat sonach das Thionylchlorid auch bis jetzt keine allgemeinere Verwendung als Chlorierungsmittel gewonnen, so ist, nach den Erfahrungen, die ich in den verschiedensten Körperclassen gemacht habe, seine Hilfe selbst in den heikelsten Fällen von größtem Werte, denn es vereinigt in sich alle erdenklichen Vorzüge.

Erstens, wie schon erwähnt, hinterlässt es keinerlei feste oder flüssige Rückstände; zweitens ermöglicht seine große Reactionsfähigkeit alle Operationen in offenen Gefäßen bei einer unter 80° liegenden Temperatur auszuführen; drittens besitzt das Chlorid ein außerordentliches Lösungsvermögen für organische Substanzen und gewährt dadurch die Sicherheit einer raschen und innigen Mischung der Reagentien. Ferner macht seine Fähigkeit, das Wasser zu zersetzen, ein Trocknen der zu verarbeitenden Säuren völlig unnöthig; es bildet keine Chlorsubstitutionsproducte am Kohlenstoff und kann schließlich, wie sich später angedeutet findet, in vielen Fällen zu Constitutionsbestimmungen verwertet werden.

---

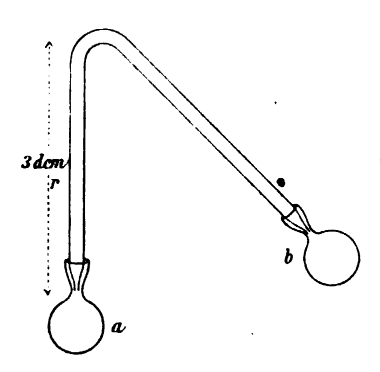
[1] Ber., 16, 1627.

[2] Ann. chim. phys., VI, 22, 347. Negative Resultate bei Versuchen mittels $SOCl_2$ Oxalsäure- und Ameisensäurechlorid darzustellen, erwähnt Moneau Bull. soc. chim. [3], 11, 1066.

Ausführung der Chlorierungen mittels $SOCl_2$.

Da das bei 78° siedende Thionylchlorid sehr aggressive Eigenschaften besitzt,[1] müssen alle Operationen unter einem gut ziehenden Herde vorgenommen werden. Kautschukverbindungen sind zu vermeiden, hingegen halten gute Korkstopfen den $SOCl_2$-Dämpfen ziemlich lange stand.

Für Versuche im Kleinen hat sich die in meiner schon citierten Mittheilung skizzierte Versuchsanordnung bewährt. Will man das überschüssige Thionylchlorid wiedergewinnen, oder nimmt man größere Substanzmengen in Arbeit, so bedient man sich zweckmäßig des in der Figur dargestellten kleinen Apparates.



In dem etwa 100 *cm*³ fassenden, genügend starkwandigen Kölbchen *a* befindet sich die zu chlorierende Substanz, sowie das Thionylchlorid. Der verticale Schenkel des etwa 30 *cm*³ hohen Rohres *r* dient als Rückflusskühler. Das Rohr ist in das Rundkölbchen gut eingeschliffen, seine beiden Enden laufen ein wenig conisch zu. Nach Beendigung der Reaction wird das überschüssige $SOCl_2$ in das dem ersteren völlig gleiche Kölbchen *b* hinüberdestilliert. Vermittels dieses Kölbchens kann man den ganzen Apparat nach dem Erkalten luftdicht verschließen und so das gebildete Säurechlorid beliebig lange unzersetzt aufbewahren. Die letzten Reste $SOCl_2$ müssen natürlich im Vacuum entfernt werden. Man setzt zu diesem Zwecke einen durchbohrten Kork auf das Kölbchen, welcher einen Geißler'schen Hahn trägt, und verbindet mit der Pumpe. Das Erhitzen wird zweckmäßig im Schwefelsäurebade vorgenommen. Im allgemeinen verläuft die Reaction am besten bei der Siede-

[1] Es verursacht nach Walden, Zeitschr. anorg. Ch., 25, 210 Anm. »Anschwellen und heftige Entzündung der Augenlider, sowie der Nasenschleimhäute und Nasenflügel«. Bei vorsichtigem Arbeiten verspürt man indessen von derartigen Belästigungen gar nichts.

temperatur des Thionylchlorids (Badtemperatur 90 bis 100°), bei gewissen empfindlichen Körpern indes, wie den aromatischen Oxysäuren, darf die Temperatur diese Grenze nicht erreichen. Die anzuwendende Menge des Thionylchlorids wählt man im allgemeinen so, dass auf einen Gewichtstheil Säure 5 bis 10 Theile $SOCl_2$ zugesetzt werden.

Gewöhnlich ist dann der Endpunkt der Reaction an der vollständigen Auflösung der Substanz zu erkennen. Die organischen Säurechloride sind fast ausnahmslos auch in kaltem Thionylchlorid leicht löslich. Scheidet sich daher nach dem Erkalten wieder etwas aus, so ist das meist ein Zeichen für einen andersartigen Reactionsverlauf. (Anhydridbildung bei Dicarbonsäuren, oder Entziehung von Krystallwasser bei resistenten Säuren, Bildung von Polyanhydriden bei überhitzten aromatischen Oxysäuren.)

Thionylchlorid kann nur über Glaswolle filtriert werden.

Verhalten der einzelnen Gruppen von Carbonsäuren gegen Thionylchlorid.

I. Gesättigte Säuren der Fettreihe.

Es wurde je eine niedere, eine hohe und eine substituierte Fettsäure gewählt, die alle leicht und quantitativ in ihr betreffendes Chlorid verwandelt wurden.

1. *n*-Capronsäure $C_5H_{11}COOH$ reagiert schon bei Zimmertemperatur äußerst lebhaft mit Thionylchlorid. Das entstandene, schwach gefärbte Chlorid wurde destilliert und der bei 145 bis 155° übergehende Hauptantheil mit Methylalkohol versetzt. Der Capronsäureester wurde so als angenehm riechendes, farbloses Öl vom Siedepunkte 148 bis 150°[1] erhalten. Mit wässerigem NH_3 setzt sich der Ester langsam um. Capronamid Schmelzpunkt 99°.

2. Bromessigsäure $CH_2BrCOOH$ löst sich im $SOCl_2$ schon in der Kälte. Das bei 125 bis 135° übergehende Chlorid lieferte den bei 140 bis 144° siedenden Methylester, aus dem in schlechter Ausbeute das Amid (Schmelzpunkt 90°[2]) erhalten

[1] Gartenmeister, Ann., 233, 278: 149·6°.

[2] Buchner, Papendieck, Ber., 25, 1160: 91°.

wurde. Das Chlorid, direct mit wässerigem NH_3 zusammengebracht, lieferte selbst bei Kühlung auf —10° bloß $BrNH_4$ und Salmiak und keine Spur von Amid.

3. Arachinsäure $C_{19}H_{39}COOH$ lieferte ein bei 65° schmelzendes, unangenehm ranzig riechendes Chlorid,[1] aus dem der Methylester (Schmelzpunkt 55°[2]) und das Amid[3] (Schmelzpunkt 108°) gewonnen werden konnten. Arachinsäure siedet, nebenbei bemerkt, unter schwacher Zersetzung bei 328° (uncorr.).

II. Als Beispiele von ungesättigten Fettsäuren

wurden Undecylensäure und Brassidinsäure gewählt.

4. α-Undecylensäure $C_{10}H_{19}COOH$. Das syrupöse Chlorid wurde durch Eingießen in wässeriges NH_3 in das unangenehm riechende Amid (Schmelzpunkt 87°, Krafft und Tritschler[4] 87°) und mittels Methylalkohol in den Ester (Siedepunkt nach Siwolobof 250°) verwandelt.

5. Brassidinsäure $C_{21}H_{41}COOH$. Das Brassidinsäurechlorid scheint in reinem Zustande noch nicht isoliert worden zu sein. Es bildet farblose, bei 14° schmelzende Krystalle. Mit Methylalkohol übergossen, reagiert es in gelinder Wärme unter HCl-Entwickelung; da aber der entstehende Ester schwer löslich ist, so bleibt das unter dem Alkohol befindliche Öl scheinbar unverändert. Durch Kochen mit viel CH_3OH bringt man indes das Reactionsproduct leicht in Lösung und erhält dann nach dem Erkalten den Methylester völlig rein in großen glänzenden Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 34 bis 35°.

Eine Elementaranalyse dieses noch nicht beschriebenen Derivates lieferte die erwarteten Werte:

0·2069 *g* gaben 0·5948 *g* CO_2 und 0·225 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	78·4	78·4
H	12·5	12·1

Methoxyl wurde qualitativ nachgewiesen.

[1] Tassinari, Ber. 11, 2031: 66—67.

[2] Caldwell, Ann. 101, 97: 54—54 5°.

[3] Conform den Angaben von Baczewski, Monatshefte für Chemie, 17. 545 (1896).

[4] Ber., 33, 3581 (1901).

Es erschien nothwendig, auf die Bildung des Brassidinsäurechlorids, beziehungsweise des Esters näher einzugehen, weil Reimer und Will[1] angeben, aus Brassidinsäure mit PCl_3 das Anhydrid als beim Erkalten erstarrendes Öl, das aus Alkohol in glänzenden, bei 28 bis 29° schmelzenden Tafeln erhalten werden kann, dargestellt zu haben. Diese und offenbar auch die analogen Angaben über Erucasäureanhydrid sind irrthümlich. Wie ich mich überzeugt habe, entsteht auch mit PCl_3 das Chlorid und aus diesem der bei 34 bis 35° schmelzende Methylester. Auch der Äthylester, der nach Reimer und Will bei 29 bis 30° schmilzt, wurde so dargestellt und zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus Alkohol umkrystallisierte »Anhydrid«.

Brassidinsäureanhydrid und ebenso Erucasäureanhydrid sind demnach aus der Literatur zu streichen.

III. Gesättigte zweibasische Säuren der Fettreihe.

6. Oxalsäure $\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH.\end{array}$ Auf die krystallwasserhaltige Säure wirkt $SOCl_2$ ausschließlich wasserentziehend.

7. Bernsteinsäure

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{array}$$

löst sich beim andauernden Kochen in Thionylchlorid auf. Nach dem Erkalten krystallisiert vollkommen reines Anhydrid vom Schmelzpunkte 119°. Succinylchlorid scheint sich auch nicht spurenweise zu bilden.

8. Camphersäure

$$\begin{array}{l}CH_2{-}CH - COOH\\ |\qquad\ |\\ |\ \ CH_6C{-}CH_3\\ |\qquad\ |\\ CH_2{-}CH_3{-}COOH\end{array}$$

[1] Ber., 19, 3320 (1886).

löst sich rasch in kochendem $SOCl_2$. Nach dem Erkalten krystallisiert reines Camphersäureanhydrid in großen farblosen Tafeln aus, das, mit Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 215 bis 217° zeigt.

9. Korksäure $C_7H_{12}(COOH)_2$ liefert glatt das syrupöse Chlorid $C_8H_{12}O_2Cl_2$, aus dem der Dimethylester, ein in der Wärme äpfelartig riechendes Öl vom Siedepunkte 268°, gewonnen wurde. Mit concentriertem wässerigen NH_3 liefert das Chlorid in heftiger Reaction das Korksäurediamid. Schmelzpunkt 216° (Etaix, Ann. Chim. phys. [7] 9, 356: 216°).[1] Aus viel heißem Wasser erhält man hübsche Krystalle.

10. Sebacinsäure $C_8H_{16}(COOH)_2$. Das in quantitativer Ausbeute entstehende Sebacylchlorid liefert mit Methylalkohol einen öligen Ester, der nach dem Waschen mit Soda zu prachtvollen, mehrere Centimeter langen, dicken Krystallplatten erstarrt, die den constanten Schmelzpunkt 36° zeigten. Neison,[2] der diese Substanz auf ziemlich complicierte Weise aus der Säure mittels H_2SO_4 und Methylalkohol erhalten hat, gibt den Schmelzpunkt 38° an. In wässerig-alkoholischem NH_3 gelöst, wandelt sich der Ester nach mehreren Tagen vollständig in das Diamid um, das in voluminösen farblosen Flocken und kleinen Krystallwärzchen sich ausscheidet. Schmelzpunkt 210°.[3]

IV. Ungesättigte Dicarbonsäuren der Fettreihe.

11. Maleïnsäure

CH—COOH
|
CH—COOH

wird von siedendem Thionylchlorid sehr rasch gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert reines Maleïnsäureanhydrid in langen feinen Nadeln aus. Schmelzpunkt 53°.

12. Fumarsäure

H—C—COOH
||
HOOCC—H.

Selbst nach 18stündigem Kochen war von 1 *g* Fumarsäure noch nicht alles in Lösung gegangen. Die über Glaswolle filtrierte Flüssigkeit

[1] Aschan hat seither (Ber., 31, 2350) dieses Amid nochmals als neu beschrieben.

[2] Soc., 1876, I, 314.

[3] Krafft und Phookan, Ber., 25, 2252 fanden den Schmelzpunkt 208°.

erwies sich nach dem Verjagen des $SOCl_2$ als reines Fumarsäurechlorid, das beim Versetzen mit Methylalkohol auf vorsichtigen Wasserzusatz den Dimethylester sofort ganz rein in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 102° lieferte.

13. Citraconsäure

$$\begin{matrix} CH_3-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH. \end{matrix}$$

Löst sich sehr rasch in Thionylchlorid. Das nach dem Abdestillieren des $SOCl_2$ als farbloser Syrup zurückbleibende Öl wurde als Citraconsäureanhydrid durch Überführen in Mesaconanilsäure nach dem Verfahren von Anschütz und Reuter[1] identificiert. Der in Äther gelöste Syrup wurde mit einer ätherischen Anilinlösung zusammengebracht, das ausfallende, schwere, sandige Krystallpulver mit Äther gewaschen, in Soda gelöst, filtriert und mit verdünnter HCl wieder gefällt. Das so gewonnene, rein weiße Product wurde gut gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet. Schmelzpunkt 163° unter Zersetzung.[2]

Nach Anschütz bleibt das Citraconsäureanhydrid selbst bei niedriger Temperatur flüssig, kann aber durch Impfen mit einer Spur Itaconsäureanhydrid zum Erstarren gebracht werden. Dieses sehr bemerkenswerte Verhalten zeigte auch mein Präparat. Drei Stunden lang auf —15 bis —18° abgekühlt und intensiv mit einem scharfkantigen Glasstabe gerieben, blieb es ebenso wie nach absichtlicher Verunreinigung mit Kohlenpulver flüssig, erstarrte aber nach der Berührung mit einer minimalen Spur reinen Itaconsäureanhydrids sofort vollständig zu großen farblosen Krystallamellen vom Schmelzpunkte 7 bis 8°.

14. Itaconsäure

$$\begin{matrix} CH_2=C-COOH \\ | \\ H_2C-COOH. \end{matrix}$$

Wie zu erwarten, liefert auch diese Säure glatt und quantitativ das Anhydrid, das nach dem Abpressen auf Thon und einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Chloroform farb- und geruchlos war und den richtigen Schmelzpunkt 68° zeigte.

[1] Ann., 254, 135.

[2] Dies ist, wie ich mich überzeugt habe, bei mäßig raschem Erhitzen der Schmelzpunkt der Mesaconanilsäure. Die Literaturangaben schwanken von 153 bis 175°.

15. Mesaconsäure

$$\begin{array}{c} CH_3—C—COOH \\ | \\ HOOC—C—H \end{array}$$

wurde nach dem vortrefflichen Verfahren von Fittig[1] aus Citraconsäure gewonnen. Je 3 *g* Citraconsäure wurden durch möglichst wenig Äther in der Wärme in Lösung gebracht, die vierfache Menge Chloroform zugefügt und nach dem Eintragen von einem Tropfen Brom dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Die Mesaconsäure begann sofort sich auszuscheiden. Nach einer Stunde wurde abgesaugt und das vollkommen weiße Krystallpulver, das schon den richtigen Schmelzpunkt 202° zeigte, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute reichlich 1·8 *g*.

Mesaconsäure löst sich langsam, aber immerhin beträchtlich rascher als Fumarsäure in $SOCl_2$ und wird dabei quantitativ in das Dichlorid übergeführt. Der daraus dargestellte Dimethylester wurde als farbloses, angenehm würzig riechendes Öl gewonnen. Perkin,[2] welcher den Ester aus mittels Phosphorchlorid gewonnenen Mesaconsäurechlorids darstellte, erhielt ein chlorhaltiges Product, das bei circa 210° sott und selbst durch Erhitzen mit Zink- oder Cu-Spänen nicht vollkommen zu reinigen war. Das mittelst $SOCl_2$ gewonnene Chlorid lieferte den Ester nach dem Schütteln mit Soda vollkommen chlorfrei und vom richtigen Siedepunkte 200 bis 201°.

Substituierte Bernsteinsäuren.

16. Monobrombernsteinsäure

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

wird von Thionylchlorid beim andauernden Kochen aufgelöst. Das syrupöse Reactionsproduct besitzt einen intensiven, die Schleimhäute reizenden Geruch; es bleibt bei —18° flüssig

[1] Ann., 304, 149.

[2] Ber. 14, 2542.

und ist nicht unzersetzt destillierbar. Es ist schwerer als Wasser, in dem es sich langsam zu Brombernsteinsäure löst. Auch von Kalilauge wird dieser Körper, der das Chlorid

$$\begin{array}{l} COCl \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COCl \end{array}$$

darstellt, erst in der Wärme rasch angegriffen.

Mit Methylalkohol übergossen, verwandelt sich dieser Körper unter heftiger Reaction, die durch Kühlung zu mäßigen ist, in den Brombersteinsäuredimethylester, der durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform als farbloses dickflüssiges Öl isoliert werden kann. Beachtenswert ist die außerordentlich große Empfindlichkeit dieses Esters gegen Alkalien. Man braucht ihn nur in Methylalkohol zu lösen und mit so viel Sodalösung (1:10) zu versetzen, dass Trübung durch Carbonatausscheidung beginnt, um in wenigen Minuten, bei Zimmertemperatur, den Brombernsteinsäureester quantitativ in Fumarsäureester und Brom (-Natrium) zerlegt zu sehen. Der entstandene Fumarsäureester krystallisiert auf Wasserzusatz in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkte 102° aus.

Ein quantitativ durchgeführter Spaltungsversuch, bei dem die aus einer ungewogenen Menge Brombernsteinsäureester erhältliche Fumarsäureestermenge einerseits — durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther etc. —, die Menge des entstandenen Bromnatriums anderseits — durch Titration mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$ — bestimmt wurde, ergab nachstehendes Resultat:

Fumarsäureester gefunden	1·23 *g*
BrNa gefunden	0·845 *g*
Entsprechend BrH	0·661 *g*
Berechnet BrH auf die Menge des gefundenen Fumarsäureesters	0·691 *g*

Daraus folgt, dass der untersuchte Brombernsteinsäureester zu circa 95·6% rein war.

17. Dibrombernsteinsäure löst sich außerordentlich schwer und anscheinend nur unter weitgehender Veränderung des Moleculs in $SOCl_2$. Das Studium der Reactionsproducte ist noch nicht abgeschlossen.

18. Äpfelsäure

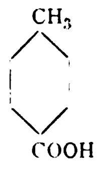
$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

löst sich rasch in kochendem Thionylchlorid. Das Reactionsproduct, das als Schwefligsäureester des Äpfelsäurechlorids anzusprechen ist, gibt mit Alkohol und Wasser unter lebhafter Entbindung von SO_2 den freien Äpfelsäureester, der mittels $CHCl_3$ isoliert wurde.

Säuren der Benzolreihe.

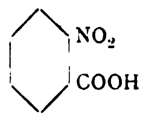
1. Aromatische Monocarbonsäuren.

19. Paratoluylsäure



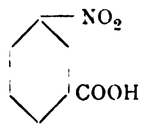
löst sich rasch in kochendem $SOCl_2$. Das Reactionsproduct erwies sich durch den bei 225 bis 227° liegenden Siedepunkt als reines Toluylchlorid. Der daraus gewonnene, intensiv riechende Methylester blieb wochenlang flüssig, erstarrte aber schließlich vollständig zu langen, farblosen, spröden Nadeln vom Schmelzpunkte 34° (Fischli, Ber., 12, 615: 32°; Kellas, Zeitschr. phys., 24, 245: 34 bis 35°). Der Ester löst sich beim andauernden Schütteln in wässerig-alkoholischem Ammoniak. Nach dem Concentrieren der Lösung krystallisiert das Amid $C_8H_7ONH_2$ in langen Nadeln aus. Schmelzpunkt 156°. Die Literaturangaben für den Schmelzpunkt des *p*-Toluylamids schwanken von 151° bis 158—159°.

20. *o*-Nitrobenzoesäure



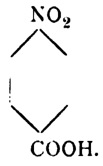
liefert glatt das flüssige Chlorid und daraus den Methylester, sowie das bei 176° schmelzende Amid (Bischoff, Siebert, Ann., 239, 109: 176°).

21. *m*-Nitrobenzoesäure



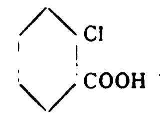
gab ein beim Abkühlen erstarrendes Chlorid, das den Schmelzpunkt 35° zeigte (Hugh, Ber., 7, 1267: 35°) und daraus den aus wässerigem Methylalkohol in schönen Nadeln krystallisierenden Methylester. Schmelzpunkt 78° (Kellas, Zeitschr. phys., 24, 245: 78 bis 79°). Es ist bemerkenswert, dass dieser Ester, den Kellas selbst durch sorgfältige Reinigung nicht ungefärbt erhalten konnte, sofort ganz farblos ausfiel. Amid: lange Nadeln, Schmelzpunkt 142° (aus Wasser).

22. *p*-Nitrobenzoesäure



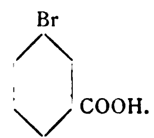
Während die beiden Isomeren in wenigen Minuten chloriert wurden, erfolgt bei der Para-Verbindung die Umsetzung nur sehr langsam, im Verlaufe mehrerer Stunden. Es gelingt aber schließlich doch, die Säure vollständig in das bei 75° schmelzende Chlorid zu verwandeln. Der Methylester wurde in großen glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkte 96° erhalten, die einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche besaßen. Amid: feine, kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 200° (Beilstein, Reichenbach, Ann., 132, 143: 197 bis 198°).

23. *o*-Chlorbenzoesäure



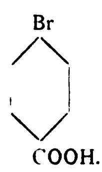
reagiert leicht mit $SOCl_2$. Chlorid: Siedepunkt 235° (Emmerling, Ber., 8, 880: 235 bis 238°). Der Methylester konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Das Amid schmolz bei 140° (Kekulé, Ann., 117, 157: 139°).

24. *m*-Brombenzoesäure



Das leicht erhältliche, flüssige Chlorid gieng constant bei 240° über. Methylester: Große Tafeln, aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 31° (Meyer, Ador, Ann., 159, 14: 31 bis 32°).

25. *p*-Brombenzoesäure



Diese Säure war die erste Substanz, bei welcher mir die Chlorierung mittels $SOCl_2$ nicht gelang. Selbst nach vielen Stunden war nur ein kleiner Theil der Säure in Lösung gegangen, doch hatte sich dieselbe unverändert gelöst und wurde nach dem Verjagen des Thionylchlorids mit dem richtigen Schmelzpunkte 251° zurückerhalten.

26. Phenylessigsäure

$-CH_2-COOH$

gibt leicht das flüssige Chlorid. Siedepunkt 180 bis 183°, unter geringer Zersetzung. Methylester: Siedepunkt 218 bis 220°.

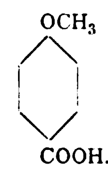
Das Amid, durch mehrtägiges Stehen des Esters mit wässerigem NH_3 in schönen Blättchen erhalten, schmolz bei 155° (Weddige, Journ. prakt., [2], 7, 100: 154 bis 155°).

27. Zimmtsäure

—CH = CH—COOH

liefert ein krystallisierendes Chlorid. Schmelzpunkt 36°. Entgegen den Literaturangaben destilliert dasselbe nahezu unzersetzt bei 251 bis 253°. Der Methylester erstarrte beim Abkühlen zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen, Schmelzpunkt 37°. Das Amid wurde aus Wasser in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 147° gewonnen.

28. Anissäure



Das Chlorid bildet lange, farblose, nahezu geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkte 24° (Schoonjans, Bull. Acad. roy. Belgique [3], 33, 810: 22°). Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 46° (Ladenburg, Fitz, Ann. 141, 152: 45 bis 46°).

29. Veratrumsäure

— OCH_3
—OCH_3
— COOH.

Das Veratrylchlorid ist noch nicht beschrieben. Es bildet farblose große Krystalle, die bei 70° schmelzen und fast unzersetzt bei 275° destillieren. Es ist in den indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich. Es wird von Wasser selbst in der Wärme nur langsam angegriffen. Zur Analyse wurde das Chlorid mit warmer Sodalösung zersetzt, nach dem Erkalten mit HNO_3 angesäuert, die ausgeschiedene, vollkommen weiße Veratrumsäure abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$ unter Zusatz von neutralem Kaliumchromat titriert.

0·252 *g* verbrauchten 12·6 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17·7	17·7

Methoxylbestimmung: 0·1588 *g* lieferten 0·380 AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	30·9	31·6

Durch Kochen mit Methylalkohol wurde der bereits wiederholt beschriebene Ester erhalten. Lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 59°, aus wässerigem Methylalkohol.

Methoxylbestimmung: 0·1241 *g* gaben 0·4455 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	47·4	47·4

Das Chlorid löst sich in concentriertem wässerigen NH_3 erst in der Wärme. Beim starken Eindampfen werden nach dem Erkalten feine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 164° erhalten, die das Veratrumsäureamid darstellen.

In heißem Wasser ist der neue Körper leicht löslich. Wird selbst von alkoholischem Kali nur sehr langsam verseift.

Methoxylbestimmung: 0·155 *g* gaben 0·3935 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	34·3	33·5

Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Oxybenzoesäuren.

Die Untersuchung der aromatischen Oxysäuren bot ein besonderes Interesse, da bekanntlich die Darstellung von Chloriden dieser Substanzen vermittels der üblichen Methoden nur in bestimmten Ausnahmsfällen möglich ist. Im folgenden ist zuerst das experimentelle Material gegeben.

30. Salicylsäure

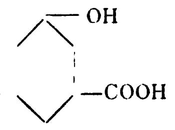
—OH

—COOH

löst sich in $SOCl_2$ bei mäßigem Erwärmen leicht auf. Lässt man nun erkalten, so krystallisiert der größte Theil der Säure unverändert in schönen Krystallen aus. Erhält man aber die Lösung längere Zeit im Sieden, so bleibt dann die Flüssigkeit auch nach dem Erkalten klar, und saugt man den Überschuss des Thionylchlorids bei circa 40° im Vacuum ab, so hinterbleibt ein dickflüssiger Rückstand, der schon bei mäßigem Erhitzen unter lebhafter Gasentwickelung (HCl, SO_2) in ein Gemisch von Salicylsäureanhydriden übergeht. Dieser Syrup, der aller Wahrscheinlichkeit nach den Schwefligsäureester des Salicylsäurechlorids darstellt, wird von concentriertem NH_3 in Salicylsäureamid, von Alkohol in Salicylsäureester verwandelt.

Versuche, das lange gesuchte Salicylsäurechlorid in freiem Zustande zu isolieren, sind im Gange.

31. *m*-Oxybenzoesäure



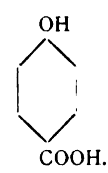
reagiert sehr rasch mit $SOCl_2$. Der aus dem syrupösen Reactionsproducte vermittels Methylalkohol isolierte Ester bildet nach dem Waschen mit Soda — wobei lebhafte SO_2-Entwickelung zu constatieren ist — ein farbloses Öl, das in der Kälte langsam erstarrt. Der Ester konnte aus keinem Lösungsmittel direct krystallisiert erhalten werden, doch erstarrten die aus Methylalkohol erhaltenen Öltröpfchen beim Impfen mit einer Spur des Rohproductes zu bei 57° schmelzenden Krystalldrusen. Da dieser Ester noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·153 *g* gaben 0·241 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	20·4	20·8

32. *p*-Oxybenzoesäure



Im Gegensatze zu den beiden Isomeren wird die Paraoxybenzoesäure von $SOCl_2$ selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen durchaus nicht angegriffen. Verwendet man die wasserhaltige Säure, so wird dieselbe in die krystallwasserfreie Verbindung verwandelt.

33. Protocatechusäure

—OH
—OH
COOH

wird dagegen wieder sehr leicht von Thionylchlorid angegriffen. Das Reactionsproduct scheint keine schweflige Säure gebunden zu enthalten. Der auf bekannte Weise daraus erhaltene Methylester war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein. Schmelzpunkt 133°.

34. α-Resorcylsäure

OH OH
COOH

gibt glatt ein syrupöses Chlorid. Der aus demselben erhältliche, noch nicht beschriebene Methylester wird aus Chloroform in farblosen Krystalldrusen vom Schmelzpunkte 60° erhalten. Er ist schwer löslich in siedendem Wasser, fällt beim Erkalten ölig aus und krystallisiert dann langsam in glänzenden Blättchen. Er besitzt einen resorcinähnlichen Geruch.

Methoxylbestimmung: 0·1135 *g* gaben 0·1654 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	18·5	18·7

35. β-Resorcylsäure

OH

OH

COOH

hingegen reagierte mit $SOCl_2$ selbst bei vielstündigem Kochen durchaus nicht.

36. Gallussäure

OH

OH OH

COOH

löst sich nach längerem Kochen glatt in Thionylchlorid. Das Reactionsproduct enthält keine SO_2, dürfte daher das freie Gallussäurechlorid sein. Der mit Methylalkohol erhaltene Ester ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, bildet feine Nadeln, die, entgegen der Angabe von Will (Ber., 21, 192), bei 195° ohne Zersetzung schmolzen. Der Äthylester schmilzt ebenfalls ohne Zersetzung bei 147°.

37. Pyrogallocarbonsäure

OH

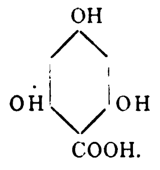
OH

OH

COOH

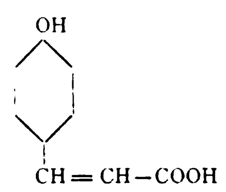
wird ebenfalls sehr leicht in das Chlorid verwandelt. Der Methylester, aus wenig Wasser umkrystallisiert, zeigte den auch von Will (Ber., 21, 2023) angegebenen Schmelzpunkt 151 bis 152°.

38. Phloroglucincarbonsäure



Diese Säure zeigte sich nun wieder vollkommen resistent gegen Thionylchlorid, in dem sie selbst bei lange fortgesetztem Kochen völlig unlöslich ist.

39. Paracumarsäure



bildet ein gut krystallisierendes, aber leicht veränderliches Chlorid, das beim Stehen im Exsiccator in einen hochschmelzenden, chlorhaltigen, unlöslichen Körper übergeht. Der aus frisch bereitetem Chlorid dargestellte, noch nicht beschriebene Methylester bildet weiche, schwachgelb gefärbte Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt 126°. Der Ester ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser nicht löslich.

Methoxylbestimmung: 0·1902 *g* gaben 0·249 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden
CH_3O	17·6	17·3

40. α-Kresotinsäure

OH
COOH
CH_3

gibt beim vorsichtigen Digerieren mit $SOCl_2$, wobei man die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 70° steigen lassen darf, ein flüssiges, in der Kältemischung theilweise erstarrendes Chlorid, das noch viel SO_2 gebunden enthält. Mit Methylalkohol entsteht daraus der von Ihle[1] bereits beschriebene, bei 242° siedende, flüssige Ester, der vollkommen wie Gaultheriaöl riecht.

41. β-Kresotinsäure

CH_3
OH
COOH

[1] J. pr. [2], 14, 454.

liefert ebenfalls ein äußerst zersetzliches Chlorid. Der daraus erhältliche Äthylester siedet bei 244° (Pinner[1] 248°, Hübner 242 bis 243°). Das Amid[2] zeigt den Schmelzpunkt 112°.

42. Brom-β-Kresotinsäure

CH_3, OH, COOH, Br

und 43. Nitro-β-Kresotinsäure

CH_3, OH, COOH, NO_2

bilden ebenfalls krystallisierbare Chloride, deren Derivate im hiesigen Laboratorium von anderer Seite studiert werden.

Überblickt man die Resultate der vorstehenden Chlorierungsversuche aromatischer Säuren, so gelangt man zu folgenden Gesetzmäßigkeiten.

1. Es geben Chloride die *o*- und *m*-Oxysäuren ausnahmslos, und zwar sowohl die Monooxysäuren:

OH, —COOH; CH_3, OH, COOH; CH_3, OH, COOH; CH_3, OH, Br, COOH;

CH_3, OH, NO_2, COOH; OH, COOH

als auch die Polyoxysäure:

OH, OH, COOH.

[1] Ber., 23, 2939.

[2] Das β-Kresotinsäureamid findet sich schon in der Dissertation von R. Anspach (Bonn 1897) S. 19 beschrieben.

2. Von den *p*-Oxysäuren reagieren nur jene, welche in Orthostellung zum Hydroxyl substituiert sind.

Es geben daher keine Chloride:

OH OH OH

OH OH OH OH

COOH COOH COOH

Leicht chlorierbar sind dagegen:

OH OH OH

OH OH OH OH

OH

COOH COOH COOH

Bedenkt man nun, dass auch die Parabrombenzoesäure

Br

COOH

im Gegensatze zu ihren Isomeren sich gar nicht, die Paranitrobenzoesäure

NO_2

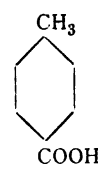
COOH

nur »verzögert« chlorieren lässt, so drängt sich die Vermuthung auf, dass die Anwesenheit einer negativen Gruppe in der Stellung 4 eine Besonderheit im Verhalten der aromatischen Säuren bedinge. Eine positive Substitution in der Parastellung verhindert, wie die Beispiele der Anissäure

OCH_3

COOH

und der Paratoluylsäure –



zeigen, die Reaction durchaus nicht, und ebensowenig unterbleibt die Chloridbildung, wenn die Distanz von OH und COOH noch vergrößert wird, wie in der Paracumarsäure:

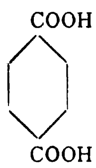
OH

CH = CH—COOH

Diese Frage nach der Besonderheit der 1. 4-Stellung wurde nun nach verschiedenen Seiten hin verfolgt.

Zunächst fand es sich, dass nicht nur Brom und Hydroxyl die Chloridbildung verhindern, sondern dass dieses Verhalten auch von der

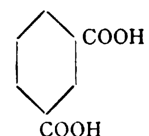
44. Terephtalsäure



gezeigt wird, die sich selbst beim tagelangen Kochen durchaus nicht in $SOCl_2$ löst.

Im Gegensatze dazu wird die

45. Isophtalsäure

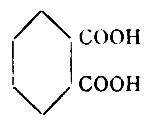


in relativ kurzer Zeit quantitativ in das gut krystallisierende, bei 40° schmelzende Dichlorid verwandelt, was auch deshalb bemerkenswert ist, weil nach Münchmeyer[1] die Darstellung

[1] Ber., 19, 1849.

des Isophtalylchlorids mittels PCl_5 schwierig ist, und glatt nur im Rohre bei tagelangem Erhitzen auf 200° gelingt. Der aus dem Chloride dargestellte Dimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol bei 65°. Er wird leicht partiell verseift zu einem bei circa 126° schmelzenden sauren Ester. Das Amid zeigte den nicht sehr scharfen Schmelzpunkt 270 bis 272°.

46. Orthophtalsäure



wird, wie zu erwarten stand, glatt in ihr Anhydrid übergeführt.

Um weiters zu untersuchen, ob auch andere Orthosubstituenten als Hydroxyl die Chloridbildung ermöglichen, habe ich die Orthobromoxybenzoesäure und die Diorthodibromoxybenzoesäure dargestellt.

Darstellung der Bromoxybenzoesäuren.

Nach Hlasiwetz und Barth[1] ist die directe Bromierung der Paraoxybenzoesäure nicht durchführbar, da infolge Verdrängung der Carboxylgruppe als einziges Reactionsproduct Tribromphenol entsteht. Seither hat Hähle[2] die Monobromverbindung durch Bromieren bei Ausschluss von Wasser — Hlasiwetz und Barth hatten mit Bromwasser gearbeitet — erhalten und auch angegeben, dass beim Bromieren einer alkalischen Lösung von Oxybenzoesäureestern ein zweifach gebromtes Product erhalten werden könne. Bekanntlich sind übrigens die beiden Säuren auch auf anderem Wege, die Monobromoxybenzoesäure von Paal[3] aus *m*-Brom-*p*-Oxybenzaldehyd, die Dibromsäure aus Dibromanissäure durch Destillation mit Kalk,[4] sowie vermittels Jodwasserstoffsäure,[5] endlich

[1] Ann., 134, 276.
[2] D. R. P. Kl. 12, Nr. 60637.
[3] Ber., 28, 2411 [1895].
[4] Balbiano, Gaz., 13, 69.
[5] Alessi, Gaz., 15, 244.

aus dem zugehörigen Aldehyd durch Oxydation[1] gewonnen worden.

Darstellung der Monobromparaoxybenzoesäure. Die Bromierung erfolgte unter Anlehnung an das D. R. P. Kl. 12, 60637,[2] indem zu in viel Eisessig angerührter Oxybenzoesäure die berechnete Menge Brom, in Eisessig gelöst, langsam eintropfen gelassen wurde. Die schließlich ganz klare, hellgelb gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft und dann die Bromoxybenzoesäure durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt. Zur Reinigung diente das Verfahren von Paal: Lösen der Säure in kaltem Essigäther und Fällen mit Ligroin. Da indes selbst die so gereinigte Säure, wie aus dem zu hohen Schmelzpunkte (170 bis 172°) zu ersehen war, noch etwas Dibromoxybenzoesäure enthielt, musste versucht werden, dieselbe auf Grund verschiedener Löslichkeit eines Derivates von der höher bromierten Verunreinigung zu befreien. Dies gelang durch fractioniertes Fällen des in Soda gelösten Methylesters nicht sehr gut; vollkommen aber auf Grund der Beobachtung, dass eine Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol durch Silbernitrat nicht gefällt wird, während die stärkere Dibromsäure einen schwerlöslichen, dicken Niederschlag des Silbersalzes gibt. Die rohe Säure wurde daher in verdünnt alkoholischer Lösung mit $AgNO_3$, versetzt, über Nacht im Dunkeln stehen gelassen, der ziemlich beträchtliche Niederschlag abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate das Silber gefällt, filtriert, zur Trockene eingedampft und nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So endlich gelang es, eine vollkommen reine, in hübschen Nädelchen krystallisierende Säure zu erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich höher, als Paal, nämlich bei 158° (Paal 148°).

Darstellung der Dibromoxybenzoesäure. Wesentlich leichter als die einfach bromierte Säure wird diese Substanz rein erhalten, indem zu der in siedendem Eisessig gelösten Paraoxybenzoësäure ohne besondere Vorsicht etwas mehr als die berechnete Menge Brom portionenweise zugefügt wird.

[1] Paal und Kromschröder, Ber., 28, 3234.

[2] Friedländer, Fortschr. der Theerfarbenfabr., III, 846.

Schon ehe alles Brom eingetragen ist, beginnt die bromierte Säure in langen Nadeln auszufallen. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 266°. Sowohl die Monobrom-, als auch die Dibromparaoxybenzoesäure zerfallen leicht beim Kochen mit verdünnter Phosphorsäure in Kohlensäure und das betreffende Bromphenol, das, mit den Wasserdämpfen übergehend, sofort ganz rein erhalten werden kann.

Einwirkung von $SOCl_2$ auf die gebromten Oxybenzoesäuren.

47. Monobromoxybenzoesäure

OH

Br

COOH

löst sich rasch unter lebhafter Gasentwickelung in siedendem Thionylchlorid. Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 107°, ebenso wie denselben Auwers und Reis[1] gefunden haben. Der Äthylester schmilzt bei 103° und destilliert bei 270 bis 274° unter geringer Zersetzung.

48. Dibromoxybenzoesäure

OH

Br Br

COOH

liefert ebenfalls leicht ein krystallisierendes Chlorid. Schmelzpunkt 118 bis 120°. Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 121° (Auwers und Reis: 125°).

Somit ermöglicht auch der Eintritt von Brom in Orthostellung die Chloridbildung der Paraoxybenzoesäure.

Von positiven Orthosubstituenten wurde bisher nur Methoxyl untersucht:

[1] Ber., 29, 2360.

49. Vanillinsäure

$$C_6H_3(OH)(OCH_3)(COOH)$$

reagiert sehr lebhaft mit $SOCl_2$, aber das Reactionsproduct ist nicht einheitlich. Irgend nennenswerte Mengen von Vanillinsäureester werden indessen nicht gebildet, wenn der zum Theil unlösliche Rückstand nach dem Absaugen des $SOCl_2$ mit Methylalkohol ausgekocht wird.

Um zu untersuchen, ob das eigenthümliche Verhalten des in 4 befindlichen negativen Restes an die Besonderheiten des Benzolkernes gebunden sei, wurde noch

50. α'-Oxynicotinsäure

$$C_5H_3N(OH)(COOH)$$

untersucht. Dieselbe wird durch kurzes Kochen in Lösung gebracht und gibt ein dickflüssiges Chlorid, aus dem der noch nicht beschriebene Methylester dargestellt wurde. Dasselbe bildet, aus Aceton umkrystallisiert, hübsche, fast farblose Täfelchen vom Schmelzpunkte 164°.

Methoxylbestimmung: 0·2144 *g* gaben 0·3212 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O........	20·25	19·8

Man kann die Reactionsfähigkeit der α'-Oxynicotinsäure auf Rechnung des in Orthostellung zum Hydroxyl befindlichen Stickstoffs setzen, denn wie ein vorläufiger Versuch mit

51. Orthocumarsäure

$$C_6H_4(OH)\text{—}C\text{—}H=CH\text{—}COOH.$$

der in größerem Maßstabe und mit besonderen Cautelen wiederholt werden soll, ergab, reagiert diese Säure, bei der der kritische Complex

$$
\begin{array}{l}
-\mathrm{C{=}CH{-}CH{=}CH} \\
\ \ | \\
\ \mathrm{OH}
\end{array}
$$

zur Hälfte außerhalb des Benzolkernes liegt, nicht in der Richtung der Chloridbildung; es entsteht vielmehr ein leichtschmelzbares, in Alkohol unlösliches Harz. Cumarin ist nicht nachweisbar.

Interesse verdient noch das Verhalten der

52. Mandelsäure

$$C_6H_5{-}CHOH{-}COOH$$

gegen schwefelsäurefreies Thionylchlorid. Dieselbe wird nämlich glatt unter Bildung von Benzaldehyd gespalten, eine Reaction, welche wohl so zu erklären ist, dass das mit negativen Gruppen übersättigte α-Kohlenstoffatom des zuerst gebildeten Schwefligsäureesters, beziehungsweise Chlorids Kohlenoxydgas und regeneriertes Thionylchlorid abspaltet:

$$C_6H_5{-}CH(OSOCl)(COCl) = C_6H_5{-}CH{=}O + SOCl_2 + CO$$

Die Reaction zeigt sonach eine gewisse Analogie mit der Kohlensäureabspaltung, welche die Nitroessigsäure beim Freimachen aus ihren Estern oder Salzen erleidet.

Noch sei einer Beobachtung Erwähnung gethan, welche bei der Chlorierung gewisser flüssiger Säuren, die schon bei Zimmertemperatur mit $SOCl_2$ reagieren, gemacht wurde. Mischt man eine derartige Substanz (Milchsäure, Essigsäure) mit $SOCl_2$, so tritt unter geringer anfänglicher Erwärmung sofort Gasentwicklung ein. Nach wenigen Secunden sinkt dann aber die Temperatur rapid, und man hat die merkwürdige Erscheinung,

dass eine mit lebhafter Gasentwickelung verbundene Reaction vor sich geht, während die Gefäßwände sich mit Eis bedecken. Ungefähr gleiche Mengen von $SOCl_2$ und Eisessig erwärmten sich z. B. von +19° auf +22°, um sich gleich darauf bis auf —14° abzukühlen. Die Temperatur des in der Mischung befindlichen Thermometers blieb dann längere Zeit bei —12°, um erst nach mehr als einer halben Stunde wieder den Nullpunkt zu überschreiten.

Es sei daran erinnert, dass, wie Naquet und Longinine vor langer Zeit constatierten,[1] auch beim Zusammenbringen von Mandelsäure mit Acetylchlorid »ungeachtet der Heftigkeit der Einwirkung die Masse sich nicht in merklicher Weise erwärmte«, was, wie die Autoren nicht ganz deutlich erklärten, wohl darauf beruht, »dass die Chlorwasserstoffsäure mit Gewalt sich entwickelte und vermuthlich einen Theil des Productes mit sich fortriss«.

Offenbar hat die Erscheinung in der Schwerlöslichkeit der bei der Reaction massenhaft gebildeten Gase in der Reactionsflüssigkeit und in der Verdunstungskälte ihren Grund. Thionylchlorid und Wasser reagieren unter starker Erwärmung.

---

[1] Ann., 139, 302 (1866).

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd

von

Victor Löwy und **Fritz Winterstein.**

Aus Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, die durch Behandlung mit Schwefelsäure verschiedener Concentration aus dem Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd entstehenden Derivate auf ihre Constitution zu untersuchen, da Lilienfeld und Taus,[1] welche vor uns dieses Glycol bearbeitet hatten, die einschlägige Untersuchung nicht weit genug geführt haben.

Zur Darstellung des Glycols verwendeten wir einen nach Frankes Angabe aus Isobutylalkohol durch Oxydation mit Natriumbichromat bereiteten und durch Polymerisation gereinigten Isobutyraldehyd; ferner einen nach Angabe L. Kohns dargestellten Isovaleraldehyd. Das Glycol selbst wurde genau nach der Vorschrift Fosseks (2 Molecüle Isobutyraldehyd auf 1 Molecül Isovaleraldehyd und $13^1/_2$procentige alkoholische Kalilösung) hergestellt, sorgfältig gereinigt, umkrystallisiert, durch Schmelzpunkt (79° C.) und Verbrennung identificiert.

Zu den von Fossek beschriebenen »höher und nieder siedenden Oxyden« konnten wir jedoch nach dessen Angaben mit Schwefelsäure verschiedener Concentration nicht gelangen. Vielmehr erhielten wir mit 50- und höher procentiger Schwefelsäure durch Kochen am Rückflusskühler stets ein dunkles Öl, das bei der Destillation wenige Tropfen einer kampferartig

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 61.

riechenden Flüssigkeit gab, auf deren Untersuchung wir der geringen Ausbeute wegen verzichten mussten. Ein Theil des Glycols war beim Kochen verkohlt. Schwefelsäure unter 50% dagegen wirkte beim Kochen am Rückflusskühler in Zeiten von 1/2 bis zu 4 Stunden überhaupt nicht ein, sondern wir gewannen unser Glycol quantitativ zurück; dieses wies jedoch nach der Operation einen schwachen Kampfergeruch auf, offenbar infolge Bildung einer Spur des »Oxydes«, das ja nach Fossek diesen Geruch intensiv besitzen soll. Mit concentrierter Schwefelsäure trat selbst bei sorgfältigster Eiskühlung stets Verkohlung ein. Vermuthlich war die Menge der angewendeten Schwefelsäure in allen Fällen eine zu große gewesen. Günstigere Resultate erzielten wir mit folgender Darstellungsweise.

Darstellung des »Oxydes«.

10 *g* durch Umkrystallisieren gereinigten und im Vacuum getrockneten Glycols wurden mit 20 *g* einer 30procentigen Schwefelsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch circa 8 Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte die Reactionsflüssigkeit zwei Schichten, die untere, größere völlig farblos, die obere ein klares braunes Öl. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Die Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, die obere mit sodahältigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, das Öl mehrere Stunden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der fractionierten Destillation unterworfen. Zwischen 100 bis 180° gieng eine farblose, wasserklare, intensiv nach Kampfer riechende Flüssigkeit über. Aus 40 *g* Glycol erhielten wir so circa 10 *g*. Nach 180° sank die Temperatur trotz weiteren Erhitzens. Die Destillation dieser hochsiedenden Bestandtheile wurde im Vacuum fortgesetzt. Die Hauptmenge (geruchlos und mit gelblichem Stich) gieng unter 18 *mm* bei 140°, ein anderesmal unter 40 *mm* bei 165° constant über. Hiebei verblieb eine unangenehm riechende, zähflüssige Substanz im Rückstande, auf deren Untersuchung wir wegen der Unmöglichkeit, sie zu destillieren, verzichteten. An »höherem Oxyd« gewannen wir circa 25 *g* aus 40 *g* Glycol. Durch Variieren

der Temperaturen im Bombenofen von 120 bis 170° und der Concentrationen der Schwefelsäure von 20 bis 45% fanden wir das Reactionsoptimum für die Bildung des »niederen Oxydes« mit 140° und 30procentiger Schwefelsäure. Ein Versuch mit 30procentiger Phosphorsäure gab besonders schlechte Ausbeute.

Nach Aufarbeitung von 350 *g* Glycol standen uns circa 70 *g* »nieder siedendes« und 130 *g* »höher siedendes Oxyd« zur Verfügung.

Durch oftmaliges, sorgfältiges Fractionieren und Anwendung verschiedener Dephlegmatoren gelang es uns endlich, aus den beiden erwähnten Fractionen vier Körper mit constantem Siedepunkte scharf zu isolieren.

Der erste zeigte den Siedepunkt 112°, der nächste 140°, der dritte 175°. Das hochsiedende Product gieng bei nochmaliger Destillation wieder constant unter 18 *mm* Vacuum bei 140° über. Ein Versuch, die Destillation bei gewöhnlichem Drucke vorzunehmen, ergab den Siedepunkt 240° (während Fossek und Swoboda den Siedepunkt dieses Körpers mit 274° angeben), doch deutete ein brenzlicher Geruch die Beimengung eines Zersetzungsproductes im Destillate an.

Bei der weiteren Untersuchung dieser vier Substanzen gelangten wir zu folgenden Resultaten:

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 112°.

Die vorgenommene Elementaranalyse ergab die Zahlen:

I. 0·1194 *g* Substanz gaben 0·3800 *g* Kohlensäure und 0·1414 *g* Wasser.

II. 0·1562 *g* Substanz gaben 0·4972 *g* Kohlensäure und 0·1838 *g* Wasser.

III. 0·2092 *g* Substanz gaben 0·6667 *g* Kohlensäure und 0·2466 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C_9H_{16}
	I	II	III	
C	86·78	86·81	86·92	87·1
H	13·15	13·07	13·09	12·9

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes wurde das V. Meyer'sche Dampfdichte-Bestimmungsverfahren angewendet, welches folgende Zahlen gab:

Bei 0·0606 *g* Substanz abgelesenes

Volumen: 12·6 cm^3.
Barometerstand: 755 *mm*.
Wassertension: 12, bei der
Temperatur: 17° C.

$$M = 28 \cdot 87 \frac{S(760[1+0 \cdot 003665\, t])}{V(B-w)0 \cdot 001293} = \mathbf{117.}$$

Berechnet für C_9H_{16}: 124. Als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol (208°).

Der Körper war wasserhell, farblos, leicht beweglich und zeigte einen intensiv prominzenartigen Geruch, sowie brennenden Geschmack; er ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Er konnte, sowie auch unsere anderen Körper, in einer Kältemischung bis auf —18° abgekühlt, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es lag uns der Formel nach ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vor, der aus unserem Glycol $C_9H_{20}O_2$ durch Austritt von $2H_2O$ entstanden war.

Um den Grad der Sättigung zu bestimmen, wurde aus einer mit Brom gefüllten Capillarpipette zu dem in einer Kältemischung befindlichen Körper tropfenweise Brom zugefügt. Die Addition gestaltete sich sehr lebhaft und ergab im weiteren Verlaufe ein festes Bromadditionsproduct, das sich beim Schütteln krystallinisch abschied, aber sich bei längerem Stehen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzte. Wegen der Heftigkeit der Reaction führten wir den quantitativen Versuch in einer Lösung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff aus. Brompipette und Substanz wurden abgewogen und Brom wie früher tropfenweise zugefügt, bis eben Braunfärbung das Ende der Reaction erkennen ließ, hierauf die Brompipette zurückgewogen und so der Verbrauch an addiertem Brom constatiert.

Bei 1·0078 *g* Substanz verbraucht: 1·2867 *g* Brom, entsprechend 56·07% Brom. Berechnet für $C_9H_{16}Br_2$: 56·34% Brom.

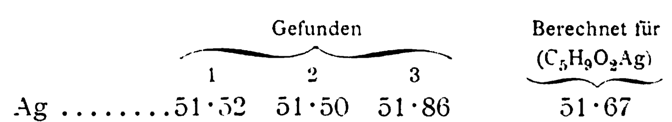
Der Kohlenwasserstoff addiert also 2 Brom, enthält daher nur eine doppelte Bindung. Über seine nähere Constitution und Entstehung aus unserem Glycol konnte vielleicht eine Oxydation Aufschluss geben.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_9H_{16}.

5 *g* der Substanz wurden mit der berechneten Menge ($2KMnO_4$ auf $1C_9H_{16}$, entsprechend der Abgabe von 3O) einer dreiprocentigen neutralen Kaliumpermanganatlösung in einer Stöpselflasche tropfenweise unter fortwährendem Schütteln versetzt. Nach zweitägigem Stehen war aller Braunstein ausgefallen, und die darüber stehende Flüssigkeit hatte sich entfärbt. Nun wurde vom Braunstein abfiltriert, gewaschen und das Filtrat bis zur Hälfte seines Volumens abdestilliert, um eventuell gebildete flüchtige Producte nicht zu verlieren. Wir gewannen so circa 1 *g* unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff zurück. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Einengen am Wasserbade mit Schwefelsäure angesäuert, um die organischen Säuren in Freiheit zu setzen. Schon jetzt machte sich ein intensiver Geruch nach Buttersäure bemerkbar. Die in der Flüssigkeit vorhandenen Säuren destillierten wir nun mit Wasserdampf über, bis die übergehenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigten und versetzten das Destillat mit Silbercarbonat. Die Flüssigkeit wurde nun am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, hierauf heiß vom überschüssigen Silberoxyd in eine große Krystallisierschale filtriert und alsdann in mehreren Fractionen auskrystallisieren gelassen. Die Silbersalze wurden unter der Vacuumglocke getrocknet und hierauf analysiert:

I. Fraction: 1. 0·1145 *g* Silbersalz gaben 0·059 *g* Silber.
2. 0·1274 *g* Silbersalz gaben 0·0656 *g* Silber.
3. 0·1261 *g* Silbersalz gaben 0·0654 *g* Silber.

In 100 Theilen:



	Gefunden			Berechnet für ($C_5H_9O_2Ag$)
	1	2	3	
Ag	51·52	51·50	51·86	51·67

IV. Fraction: 1. 0·1072 *g* Silbersalz gaben 0·05925 *g* Silber.
2. 0·2171 *g* Silbersalz gaben 0·1197 *g* Silber.
3. 0·1946 *g* Silbersalz gaben 0·1077 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_4H_7O_2Ag$)
	1	2	3	
Ag	55·28	55·14	55·34	55·39

Die beiden mittleren Fractionen geben Mittelwerte zwischen 52 und 56% und entsprechen offenbar einem Gemische beider Salze.

Um zu ermitteln, welche Valeriansäure wir in Händen hatten, führten wir eine Löslichkeitsbestimmung des betreffenden reinen Silbersalzes aus. In einem gut schließenden Glasfläschchen wurde der Rest des valeriansauren Silbers mit einem Überschusse von Wasser versetzt und mit Hilfe einer Turbine mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 12° geschüttelt. Von dem ungelöst gebliebenen Salze wurde abfiltriert und in 50 Gewichtstheilen des Filtrates das Silber als Chlorsilber bestimmt. Wir erhielten:

1. 0·07414 *g* Chlorsilber. Auf valeriansaures Silber umgerechnet: 0·10801 *g* $C_5H_9O_2Ag$.
2. 0·07446 *g* Chlorsilber. Auf valeriansaures Silber umgerechnet: 0·10844 *g* $C_5H_9O_2Ag$.

In 100 Theilen der Lösung:

	Gefunden	
	1	2
$C_5H_9O_2Ag$	0·21602	0·21688

Die valeriansauren Silbersalze zeigen folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Silbersalz	Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOAg$	10°	0·25950	Fürth, M., IX, 313
$(CH_3)_2=CH-CH_2-COOAg$ ...	10	0·21084	Sedlitzky, M., VIII, 566
$(CH_3)_2=CH-CH_2-COOAg$ ...	12	0·21692	Sedlitzky, M., VIII, 566
$(CH_3)(C_2H_5)CH-COOAg$	10	1·12597	Sedlitzky, M., VIII, 566
$(CH_3)_3C-COOAg$	10	1·1537	Stiassny, M., XII, 601

Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmung zeigte, dass wir isovaleriansaures Silber in Händen hatten.

Der Kohlenwasserstoff hatte sich also in Isobuttersäure und Isovaleriansäure gespalten. Da die Menge der gefundenen Säure (circa 5 *g*) nicht ganz der zu erwartenden Quantität aus dem verwendeten Ausgangsmaterial entsprach, untersuchten wir den Rückstand von der Wasserdampfdestillation auf eventuell vorhandene fixe Säuren. Die Flüssigkeit wurde neutralisiert, zur Trockene eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, der alkoholische Extract über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und einer Destillation unterworfen. Nach Abdunsten des Alkohols verblieb kein Rückstand, es war also nichts in den Alkohol gegangen. Um ganz sicher zu gehen, wurde auch noch der in Alkohol unlösliche Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Doch hatte auch der Äther nichts aufgenommen, wie die schließlich vorgenommene Destillation ergab. Eine fixe Säure hatte sich also nicht gebildet. Zu denselben Resultaten gelangten wir, als die Versuchsbedingungen dahin variiert wurden, dass statt einer dreiprocentigen eine nur einprocentige Kaliumpermanganatlösung verwendet und dieser auf je ein Molecül Kaliumpermanganat ein Molecül Kalicarbonat zugesetzt wurde.

Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} von solcher Beschaffenheit, dass er bei der Oxydation Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefert, ist nicht ganz leicht zu erklären. Vielleicht mag der folgende Erklärungsversuch für die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus dem Glycol und für den Verlauf der Oxydation gelten:

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH = C_9H_{20}O_2$$

$$(CH_3)_2.CH.CH:CH.C(CH_3)_2.CH_2OH$$

$$(CH_3)_2.CH.CH:\underset{\diagdown\ CH_2\ \diagup}{C.C(CH_3)_2} = C_9H_{16}$$

$$(CH_3)_2.CH.CH:\underset{\cdot\ CH_2.CH(CH_3)_2}{C(OH)}$$

$$(CH_3)_2.CH.COOH + HO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

Untersuchung der bei 140° siedenden Substanz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1969 *g* Substanz gaben 0·5529 *g* Kohlensäure und 0·2244 *g* Wasser.

II. 0·1912 *g* Substanz gaben 0·5344 *g* Kohlensäure und 0·216 *g* Wasser.

III. 0·2056 *g* Substanz gaben 0·5741 *g* Kohlensäure und 0·23445 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_9H_{18}O$)
	I	II	III	
C	76·59	76·23	76·15	76·06
H	12·66	12·55	12·67	12·68

Die Dampfdichte wurde auch hier nach dem V. Meyer-schen Verfahren bestimmt. Bei 0·0860 *g* Substanz zeigte das abgelesene

Volumen: 15·3 cm^3.
Barometerstand: 756 *mm*.
Temperatur: 12°.

Hieraus ergibt sich das Moleculargewicht der Substanz mit 134, berechnet für $C_9H_{18}O$: 142. Als Heizflüssigkeit war wieder Nitrobenzol verwendet worden.

Wir hatten einen Körper vor uns, der durch Austritt von einem Molecül Wasser aus unserem Glycol entstanden war.

Das nächste Ziel unserer Untersuchung war nun, zu erfahren, in welcher Weise der Sauerstoff in diesem Körper gebunden sei. Die Substanz war eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit mit starkem Kampfergeruch und bitterem Geschmack.

Ein Versuch, mit unserer Substanz in einer ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel zu erzeugen, überzeugte uns durch seinen negativen Ausfall zunächst, dass in dem Körper keine Aldehydgruppe enthalten sei. Es blieb also nur noch die Möglichkeit einer ketonartigen oder oxydartigen Sauerstoffverbindung übrig.

Zur Entscheidung dieser Frage führten wir einen Versuch mit Zinkäthyl aus, da dieses Agens auf Aldehyde wie Ketone lebhaft einwirkt, während es nach im hiesigen Laboratorium von Granichstädten und Werner ausgeführten Versuchen auf **O**, das an 2**C** gebunden ist, nicht einwirkt.

2 *g* der Substanz wurden in eine Röhre gebracht und hierauf in einem Strome trockener Kohlensäure rasch 3 *g* Zinkäthyl hinzugefügt. Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlensäure gefüllten Rückflusskühler angeschaltet, der seinerseits durch ein gebogenes Glasrohr, das in Quecksilber tauchte, gegen die äußere Luft abgesperrt war. Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerem Stehen in Zimmertemperatur weder eine Erwärmung, noch sonst irgendeine Veränderung. Es wurde hierauf im Wasserbade durch zwei Stunden, und da auch jetzt keine Reaction eintrat, im Ölbade durch weitere zwei Stunden auf 180° erhitzt, ohne dass eine sichtbare Veränderung eingetreten wäre. Um uns von dem Ausbleiben einer Reaction zu überzeugen, entfernten wir den Quecksilberverschluss und befestigten am oberen Ende des Kühlers einen doppelt gebohrten Kautschukstöpsel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebogenen Glasrohre anderseits. Das Glasrohr führte zu einem mit Wasser gefüllten, volumetrisch eingetheilten Glasballon, der mit der Öffnung nach abwärts unter Wasser befestigt war. Hierauf wurde aus dem Tropftrichter langsam Wasser zufließen gelassen. Es fand unter starker Erwärmung und Zinkhydroxydabscheidung eine heftige Entwickelung von Äthan statt, welches, im Volumeter über Wasser aufgefangen, ein Volumen von 2150 cm^3 erfüllte, was unter Berücksichtigung des Barometerstandes, sowie der Temperatur und Tension des Wasserdampfes fast quantitativ dem verwendeten Zinkäthyl entspricht, welches somit nicht in Reaction getreten war. Der Inhalt des Rohres wurde nun in Salzsäure gelöst, mit Äther ausgeschüttelt, der Extract getrocknet und nach Abdunsten des Äthers destilliert. Wir erhielten unser Ausgangsproduct bei 140° quantitativ zurück.

Ein zweiter Versuch, welcher eine etwaige ketonartige Bindung des Sauerstoffes hätte aufdecken müssen, wäre die Darstellung eines Oxims gewesen.

Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* des Körpers mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins nebst der zur Neutralisation der Salzsäure entsprechenden Quantität Natriumbicarbonat mit wenig Wasser in eine Stöpselflasche gethan, zur Lösung des Körpers Alkohol hinzugefügt, und da nach eintägigem Stehen keine Reaction eintrat, mit Kalilauge alkalisch gemacht. Trotz zweitägigen Schüttelns trat weder eine Mischung der alkoholischen mit der wässerigen Schichte, noch überhaupt eine Reaction ein; ebensowenig nach vierstündigem Kochen am Wasserbade unter Rückflusskühlung. Hierauf wurde, nachdem jetzt eine Mischung eingetreten war, mit Wasser stark verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisiert und im Schacherlapparate ausgeäthert. Der Extract wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und, nachdem der Alkohol schon vor dem Ausäthern abgetrieben worden war, der Äther abgedunstet und hierauf destilliert. Wir erhielten bei 140° circa 2 *g* unseres Ausgangsproductes zurück. Im Destillationsrückstande hinterblieben einige Tropfen einer zähen, braunen Flüssigkeit, die sich selbst im Vacuum nicht mehr destillieren ließ. Ein Oxim hatte sich also in Übereinstimmung mit dem vorigen Versuche nicht gebildet.

Mit diesen Ergebnissen einigermaßen in Widerspruch steht die Thatsache, dass unser Körper, in kleiner Menge mit einer frisch bereiteten concentrierten Natriumbisulfitlösung geschüttelt, allerdings erst nach achtstündigem Stehen und Schütteln, eine Bisulfitverbindung gab. Indessen ist dieser Versuch, den beiden anderen entgegen gestellt, nicht sehr schwerwiegend, da ja auch das Äthylenoxyd eine Bisulfitverbindung eingeht.

Wir können also wohl annehmen, dass dieser bei 140° siedende Körper, welcher aus unserem Glycol durch Austritt von einem Molecül Wasser entstanden ist, ein Oxyd darstellt, etwa in der Weise, dass aus dem Glycol zunächst die ungesättigte Verbindung

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2.C.CH:CH.CH(CH_3)_2 \\ \qquad\quad CH_2OH\end{array}$$

entsteht, welche in das Oxyd übergeht:

$$(CH_3)_2.C.CH_2.CH.CH(CH_3)_2$$
$$CH_2 — O$$

oder vielleicht in der Weise:

$$(CH_3)_2.C.CHO|H|.CH_2.CH(CH_3)_2$$
$$CH_2|OH$$

geht durch Wasseraustritt in

$$(CH_3)_2.C \quad . \quad CH.CH_2.CH(CH_3)_2$$
$$CH_2 — O$$

über.

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 140° unter 18 *mm* Vacuum.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1379 *g* Substanz gaben 0·3835 *g* Kohlensäure und 0·1547 *g* Wasser.
II. 0·154 *g* Substanz gaben 0·4276 *g* Kohlensäure und 0·1772 *g* Wasser.
III. 0·186 *g* Substanz gaben 0·5186 *g* Kohlensäure und 0·2100 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_{18}H_{36}O_2$)
	I	II	III	
C	75·86	75·72	76·02	76·06
H	12·48	12·78	12·54	12·68

Zur Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers war infolge seines hohen Siedepunktes die Methode von V. Meyer nicht gut in Anwendung zu bringen. Die Bestimmung wurde daher nach der von Dr. L. Kohn im Vereine mit Dr. Bleier im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Dampfdichtebestimmungsmethode durchgeführt.

Die Constanten für den Apparat ermittelten wir mit wiederholt destilliertem Wasser mit 83·4. Die Bestimmung selbst ergab für unseren Körper folgende Zahlen:

I. Bei 0·0124 *g* Substanz eine Druckerhöhung von 3·7 *mm* Hg, woraus sich nach der Formel $M = \frac{q}{p}.C$ das Moleculargewicht mit **279·5** berechnet.

II. Bei 0·0507 *g* Substanz fanden wir eine Druckerhöhung von 15 *mm* Hg, was der Zahl **282** entspricht. Für $C_{18}H_{36}O_2$ berechnet, ergibt sich als Moleculargewicht 284. In beiden Fällen arbeiteten wir mit einem Vacuum von 20 *mm* und verwendeten Anilin als Heizflüssigkeit.

Der Körper hat also das doppelte Moleculargewicht des niedriger siedenden Oxydes. Aus dem Glycol ist der Körper durch Zusammentritt von zwei Glycolmolecülen, welche zwei Molecüle Wasser abspalten, ableitbar. Die Substanz stellte, entsprechend dem hohen Moleculargewicht, eine schwere, ölige Flüssigkeit mit gelblichem Stiche und fast ohne Geruch dar. Zur Feststellung des wahrscheinlichen Oxydcharakters stellten wir zunächst wieder einen Versuch mit Zinkäthyl an.

3 *g* der Substanz wurden mit der nöthigen Vorsicht wie früher unter Rückflusskühlung mit 5 *g* Zinkäthyl versetzt. Es trat keine Reaction ein, auch nicht, als zwei Stunden im Wasserbade und hierauf zwei Stunden im Ölbade auf 180° erwärmt wurde. Auch hier zersetzten wir das nicht in Reaction getretene Zinkäthyl durch zutropfendes Wasser und lieferten durch die Menge des aufgefangenen Äthans, welche genau dem verwendeten Zinkäthyl entsprach, den Beweis, dass eine Reaction ausgeblieben war. Überdies wurde auf demselben Wege wie früher das Ausgangsproduct quantitativ wiedergewonnen.

Verhalten des Oxydes gegen Wasser.

3 *g* der Substanz wurden mit 15 *g* Wasser in ein schwer schmelzbares Rohr eingeschlossen und durch 10 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Herausnehmen der Röhre zeigte schon das vorher markierte Volumen der Ölschichte, dass bis auf das Eintreten einer etwas dunkleren Färbung die Substanz keine Veränderung erlitten hatte. Das Öl wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destilliert. Es gieng bei 140° unter 18 *mm* über, stellte also unser unverändertes

Ausgangsproduct vor. Auffallend ist das Ausbleiben der Reaction allerdings nicht. Denn der große ringförmige Atomcomplex setzt eben seiner Sprengung einen starken Widerstand entgegen. Wir mussten also hiefür einen anderen Weg einschlagen und versuchten nun zunächst eine Halogenverbindung unseres Oxydes darzustellen.

Verhalten des Oxydes gegen Bromwasserstoff.

10 *g* des Oxydes wurden nach dem Verhältnisse von 6 HBr auf 1 $C_{18}H_{36}O_2$ mit einer 50procentigen Bromwasserstoffsäure in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und durch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Da beim Herausnehmen der Röhre das Öl noch immer oben schwamm, während ein gebildetes Dibromid offenbar hätte schwerer sein müssen als Wasser, wurde die wässerige Lösung durch eine bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure ersetzt und dann durch weitere zehn Stunden auf 150° erhitzt. Das Öl, welches nun beim Herausnehmen die untere Flüssigkeitsschichte bildete, war zäh und dickflüssig. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Der ölige Inhalt wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destilliert. Doch konnte ein einheitlicher Siedepunkt nicht erhalten werden. Wir versetzten daher die Fraction, welche uns das Dibromid zu enthalten schien, mit der etwa zehnfachen Menge Wassers und kochten unter Rückflusskühlung einen Tag lang. Da hierauf eine merkliche Abnahme des braunen Öles stattgefunden hatte und überdies im Reactionsgemische ein starker Geruch nach dem niedriger siedenden Oxyd zu constatieren war, wurde eine Destillation mit Wasserdampf vorgenommen. Die in der Vorlage sich ansammelnden Öltropfen wurden von der wässerigen Flüssigkeitsschichte getrennt, mit Äther aufgenommen, der Extract über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdunsten des Äthers über freier Flamme destilliert. Bei 140° giengen circa $1^1/_2$ *g* einer wasserklaren Flüssigkeit über, welche Geruch und Siedepunkt unseres niedriger siedenden Oxydes zeigten. Offenbar hatte die verhältnismäßig geringe Wassermenge in der Weise gewirkt, dass Bromwasserstoffsäure

frei geworden war, welche das intermediär gebildete Glycol in niederes Oxyd verwandelt hatte.

Um diesbezüglich ins Klare zu kommen, versuchten wir, das zurückgebliebene Bromid mit einem Überschusse von Wasser, diesmal unter Zusatz von etwas Kalicarbonat, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, am Rückflusskühler zu kochen. Nach etwa zehn Stunden war wieder eine starke Abnahme der Ölschichte zu bemerken. Wir schüttelten nun die wässerige Flüssigkeitsmenge, welche das Gelöste enthielt, mit Äther durch, trockneten den Extract über Natriumsulfat, dunsteten den Äther ab und unterwarfen den Rückstand der fractionierten Destillation im Vacuum. Wir erhielten bei 130° unter 18 *mm* eine wasserhelle, dickflüssige Substanz, die in der Vorlage zu kugeligen Aggregaten erstarrte und schon dadurch unser Glycol erkennen ließ. Wir krystallisierten aus heißem Wasser um und bestimmten den Schmelzpunkt der gebildeten Krystalle, welcher sich scharf mit 79°, dem richtigen Schmelzpunkte unseres Glycols, ergab. Es war also durch diese Versuche thatsächlich der Beweis erbracht worden, dass unser hochmolecularer Körper ein Oxyd ist, wie sich, abgesehen von dem negativen Resultate des Versuches mit Zinkäthyl, aus der Thatsache ergibt, dass mit Wasser, wenn auch erst auf dem Umwege über das Bromid, eine Wiederbildung des Glycols stattfindet.

Untersuchung der bei 175° siedenden Substanz.

Die bei 175° siedende Substanz ergab bei der Elementaranalyse die Werte:

I. 0·1605 *g* Substanz gaben 0·4232 *g* Kohlensäure und 0·1742 *g* Wasser.

II. 0·1535 *g* Substanz gaben 0·4049 *g* Kohlensäure und 0·1635 *g* Wasser.

III. 0·1956 *g* Substanz gaben 0·5163 *g* Kohlensäure und 0·2119 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_6H_{12}O)$
	I	II	III	
C	71·9	71·94	71·98	72
H	12·05	11·84	12·01	12

Diese Zahlen, welche auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ schließen lassen, stehen jedoch nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Moleculargewichtsbestimmung.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab bei 0·0864 *g* Substanz eine Ablesung von 13·2 *cm*³, für welche sich bei 757 *mm* Barometerstand und 14° Temperatur das Moleculargewicht mit 157 berechnet. Eine zweite Bestimmung ergab bei 0·067 *g* Substanz das abgelesene Volumen 11·4 *cm*³, entsprechend dem Moleculargewichte 141. Diese Zahlen lassen sich nun mit einem Körper $C_6H_{12}O$ nicht im Zusammenhang bringen, würden aber annähernd für einen Körper $C_9H_{18}O$ oder $C_9H_{18}O_2$ oder endlich für $C_{18}H_{36}O_3$ stimmen, wenn man in letzterem Falle eine durch Hitze bewirkte Spaltung in zwei Molecüle annehmen wollte. Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nun im Vacuum des Kohn-Bleier'schen Dampfdichtebestimmungsapparates im Anilindampf wiederholt und lieferte bei 0·0503 *g* Substanz und einer Constanten von 83·4 eine Druckerhöhung von 27·5 *mm* Hg, entsprechend dem Moleculargewicht 152, und in einer zweiten Bestimmung bei 0·0532 *g* Substanz eine Druckerhöhung von 28 *mm* Hg gleich einem Moleculargewicht von 158. Auch weitere Bestimmungen lieferten immer Zahlen zwischen 150 und 160.

Um eine höhere Temperatur überhaupt zu vermeiden, versuchten wir das Moleculargewicht auch auf kryoskopischem Wege zu ermitteln. Der Versuch, nach Eykmann mit wiederholt gereinigtem Phenol ausgeführt, ergab bei 22·3514 *g* Lösungsmittel mit 0·1944 *g* Substanz eine Gefrierpunktdepression von 0·4, bei weiterem Eintragen von 0·2100 *g* und 0·1700 *g* Substanz eine Depression von 0·85, respective 1·25. Daraus ermittelt sich das Moleculargewicht der Substanz mit 156 für den ersten Versuch, mit 154 für die beiden letzten.

Da die Substanz schwach saure Reaction zeigte und wir daher an Verunreinigung mit einer Spur durch Oxydation gebildeter Säure denken konnten, wurde mit einer Sodalösung gut durchgeschüttelt, wobei jedoch eine kaum nennenswerte Kohlensäureentwickelung stattfand, die wässerige Schichte abgelassen und die Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre

mehrere Tage über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen. Eine hierauf durchgeführte Verbrennung und Moleculargewichtsbestimmung lieferte jedoch genau die vorigen Zahlen.

Einer Vermuthung, dass bei der Behandlung des Glycols mit Schwefelsäure etwa Schwefel ins Molecül getreten sein könnte, nachgebend, führten wir auch eine Prüfung auf Schwefel im zugeschmolzenen Rohre nach Carius aus, hatten jedoch ein negatives Resultat zu verzeichnen.

Um die Function des Sauerstoffes in dieser Substanz zu erkennen, ließen wir Essigsäureanhydrid darauf einwirken.

2 *g* der Substanz wurden mit 3 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrids unter Zusatz von etwas gepulvertem Natriumacetat in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und durch sechs Stunden auf 180° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Öffnen der Röhre mit Wasser verdünnt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Hierauf wurde mit Äther durchgeschüttelt, der ätherische Extract getrocknet und nach Abdunsten des Äthers im Vacuum destilliert. Wir erhielten eine unter 20 *mm* constant bei 93 bis 94° übergehende wasserhelle Flüssigkeit, die, bei gewöhnlichem Drucke destilliert, den Siedepunkt 175° und bei der Elementaranalyse genau die Werte unserer ursprünglichen Substanz ergab. Ein Acetylderivat hatte sich nicht gebildet.

Ebenso verlief ein Versuch mit Zinkäthyl insoferne resultatlos, als eine Reaction der Substanz mit Zinkäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei mehrstündigem Erhitzen im Wasser- und Ölbade bei 180° eintrat, was wir, wie früher, dadurch nachwiesen, dass wir mittels Wasser eine dem zugefügten Zinkäthyl entsprechende Quantität Äthan entwickeln konnten.

Mit Natriumbisulfit erhielten wir nach mehrstündigem Schütteln ebenso wie bei dem niedriger siedenden Oxyd einen, wenn auch nicht so starken Niederschlag einer Bisulfitverbindung.

Diese Versuche haben uns wenigstens gezeigt, dass der Sauerstoff hier in keiner anderen Bindung vorliege, als in den beiden vorbesprochenen Verbindungen. Wir sind jedoch nicht

imstande, vorläufig den Widerspruch zwischen der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung aufzuklären und müssen annehmen, dass die Substanz nicht rein war.

Sehen wir von diesem Körper einstweilen ab, so hat die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd einen ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Austritt von zwei Molecülen Wasser, ferner zwei Oxyde durch Austritt von einem Molecül Wasser aus einem Molecül Glycol, respective zwei Molecülen Wasser aus zwei Molecülen Glycol als Reactionsproducte ergeben.

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath, Prof. Dr. Adolf Lieben, für die Rathschläge und die Unterstützung, welche er uns jederzeit zutheil werden ließ, unseren tiefgefühltesten Dank ausdrücken. Ebenso möchten wir an dieser Stelle Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die thatkräftige Förderung unserer Arbeit wärmstens danken.

Über die Condensation von Propion- und Formaldehyd

von

Hugo Koch und **Theodor Zerner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1901.)

Eine Condensation des Propion- und Formaldehyds mit Ätzkalk im Verhältnisse von 1 Molecül Propion- mit 3 Molecülen Formaldehyd wurde bereits von Hosäus[1] ausgeführt, der hiebei das »Pentaglycerin« erhielt. Wir führten über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben mehrere Condensationen dieser Aldehyde mit anderen condensierenden Agentien — Pottasche und alkoholischem Kali —, und zwar in verschiedenen Verhältnissen durch, da sowohl der Eintritt von einem, als auch zwei Molecülen Formaldehyd in ein Molecül Propionaldehyd nicht ausgeschlossen erschien.

Aldol durch Condensation von 1 Molecül Propion- und 2 Molecülen Formaldehyd mit Pottasche.

In 55 *g* einer circa 38procentigen Formalinlösung wurden ungefähr 30 *g* wasserfreien Kaliumcarbonats eingetragen, wobei nach gänzlicher Lösung der Pottasche eine schwache Trübung der anfangs klaren Lösung eintrat, die wahrscheinlich durch Polymerisation des Formaldehyds verursacht wurde. Dieser Lösung wurden allmählich 20 *g* Propionaldehyd hinzugefügt. (Dies entspricht einem Verhältnisse von 1 Molecül Propion-

[1] Ann., 276, S. 76 ff.

auf 2 Molecüle Formaldehyd.) Hiebei trat anfangs eine sehr starke Erwärmung ein, welche durch Kühlen mit Leitungswasser gemäßigt wurde. Das Gemenge wurde 3 bis 4 Tage lang geschüttelt, bis der Geruch nach den beiden Aldehyden völlig verschwunden war. Es sonderte sich nun über der wässerigen Pottaschelösung ein hellgelbes zähflüssiges Öl ab, das einen schwachen Geruch nach Methyläthylacroleïn hatte. Wir ätherten das Reactionsproduct aus, trockneten über entwässertem Kaliumcarbonat und destillierten den Äther ab. Doch resultierte nur ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Deshalb wurde die wässerige Lösung längere Zeit mit Schacherlapparat ausgeäthert, wodurch wir nahezu das ganze restliche Aldol erhielten. Nach Abdunstung des Äthers blieb ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl zurück, das in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich war. In Wasser löst es sich ungefähr im Verhältnisse 1:10. Es gab einen schönen Silberspiegel. Vom Luftsauerstoffe scheint es nicht oxydiert zu werden. Versuche, diese Flüssigkeit zu destillieren, ergaben ein negatives Resultat. Auch im Vacuum begann sie sich bei 70 bis 80° zu zersetzen, wobei sich ein weißer Rauch — wahrscheinlich Trioxymethylen — entwickelte und das Vacuum sich stark verschlechterte. Auch zum Krystallisieren konnte diese zähe Masse nicht gebracht werden, obwohl wir sie mehrere Wochen im Vacuum über Schwefelsäure stehen ließen. Von diesem getrockneten Producte wurde eine Verbrennungsanalyse gemacht, welche folgendes Resultat ergab:

0·3330 *g* Substanz verbrannten zu 0·6262 *g* CO_2 und 0·2735 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_3$
C	51·28	50·85
H	9·12	8·47

Diese Analyse, sowie die im folgenden beschriebenen Versuche beweisen, dass der gefundene Körper — wenn auch verunreinigt — ein Aldol von der Formel:

$$CH_3-C(CH_2OH)(CHO)(CH_2OH)$$

vorstellt. Die Condensation erfolgt in der Weise, dass sich der Formaldehyd an das der Aldehydgruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Propionaldehyds anlagert:

$$CH_3-CH_2-CHO + 2\,CH_2O = CH_3-C(CH_2OH)_2-CHO,$$

wie dies Lieben und Zeisel im allgemeinen für die Condensation von Aldehyden festgestellt haben.

Um die Constitution unseres Aldoles zu beweisen, führten wir zunächst die Reduction durch.

Reduction.

10 *g* Aldol wurden in möglichst wenig Alkohol und Wasser gelöst, 5 *g* amalgamiertes Aluminiumblech (etwas mehr als das Dreifache der berechneten Menge) eingetragen und 4 Tage stehen gelassen, bis das ganze Blech zerfressen war. Es wurde nun von der Thonerde abgesaugt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Vom Filtrate wurden Wasser und Alkohol im Vacuum abdestilliert. Es blieb ein dicker Syrup zurück, der in Alkohol aufgenommen wurde. Nach seiner Abdunstung im Vacuum verblieb eine mit viel Syrup durchsetzte Krystallmasse. Diese wurde auf eine Thonplatte aufgestrichen — sie zerfließt dabei an der Oberfläche — und im Vacuum über Schwefelsäure völlig getrocknet. Die Krystalle wurden nun öfters mit Äther auf einer Thonplatte verrieben, sodann aus Alkohol umkrystallisiert und dieser Process so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Er betrug 198° (uncorr.). Darin, wie in allen anderen Eigenschaften, die wir prüften, insbesondere in seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und Wasser und seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit in Äther, stimmt dieser Körper mit dem von Hosäus auf oben

erwähntem Wege erhaltenen Pentaglycerin vollkommen überein (Schmelzpunkt 199°).

Bekräftigt wurde dieser Schluss durch eine Verbrennungsanalyse, die folgendes Resultat ergab:

0·2439 *g* Substanz verbrannten zu 0·4459 *g* CO_2 und 0·2205 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_3$
C	49·86	50·00
H	10·05	10·00

Hosäus hat nun für das Pentaglycerin die Formel

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_3-C-CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

bewiesen, indem er ein Triacetat und Tribenzoat dieser Substanz darstellte und sie mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Essigsäure oxydierte. Somit ist dadurch, dass das Pentaglycerin das Reductionsproduct unseres Aldols ist, die oben aufgestellte Structurformel dieses Körpers erwiesen.

Oxim und Nitril des Aldols.

16 *g* Rohaldol wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 10 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 40 *cm*³ Wasser, in welche allmählich 8 *g* frisch entwässerter Soda eingetragen worden waren, hinzugefügt. (Sowohl $NH_2OH.HCl$, als auch Na_2CO_3 wurden in geringem Überschusse genommen.) Wir ließen einen Tag stehen und erwärmten dann mehrere Stunden lang gelinde auf dem Wasserbade. Hiebei trat eine schwache Verfärbung und Geruchsänderung ein. Wir ätherten aus und trockneten den ätherischen Extract mit entwässertem Natriumsulfat. Der erhaltene Körper ließ sich nicht destillieren. Auch zum Krystallisieren konnten wir ihn nicht bringen, obwohl wir ihn drei Wochen lang im Vacuum über Schwefelsäure stehen

ließen. Eine von diesem Product nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2881 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 17 cm^3 N, bei 21·5° C. und 757·5 *mm* Druck gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}O_3N$
N	6·68	10·53

Der analysierte Körper war, falls er überhaupt das gesuchte Oxim enthielt, mit einer anderen Substanz sehr stark verunreinigt, wahrscheinlich mit dem nicht in Reaction getretenen Aldol.

Um nun die etwaige Existenz dieses Oxims in dem Gemenge, das wir vor uns hatten, zu erweisen, wurde dasselbe (5 *g*) mit dem vierfachen Gewichte frisch destillierten Essigsäureanhydrids einen Tag lang gekocht — hiebei trat eine ziemliche Verfärbung ein —, das Product sodann in viel Wasser gegossen und mehrere Stunden lang unter öfterem Aufrühren so stehen gelassen, um alles Anhydrid in Essigsäure überzuführen. Es schied sich am Boden ein dunkles Öl ab, dann wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand im Vacuum fractioniert. Nach einem geringen Vorlauf gieng ein Öl bei einer Temperatur von 145 bis 147° und einem Drucke von 14 *mm* über. Eine zweite Fractionierung konnte wegen der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·2819 *g* Substanz gaben 16·6 cm^3 N, gemessen bei 21·5° C. und 758 *mm* Barometerstand.

II. 0·2971 *g* Substanz verbrannten zu 0·5948 *g* CO_2 und 0·1813 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}NO_4$	$C_5H_9NO_2$
N	6·67	7·04	12·17
C	54·60	54·27	52·17
H	6·77	6·53	7·83

Dieser Körper, der eine schwach bräunliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche darstellt, ist ein Nitril, das aus dem Oxim durch Wasserabspaltung und gleichzeitige Acetylierung seiner beiden Hydroxylgruppen entsteht, also die Structur

$$\begin{array}{c} CH_2.O.COCH_3 \\ | \\ CH_3—C—CN \\ | \\ CH_2.O.COCH_3 \end{array}$$

besitzt. ($C_5H_9NO_2$ ist für ein Nitril berechnet, das aus dem Oxim durch bloße Wasserabspaltung entsteht.)

Dieses Nitril wurde auch auf einem anderen Wege erhalten und durch Verseifung zur Säure seine Constitution erwiesen, wie später gezeigt werden wird.

Acetylierung des Aldols.

Zu diesem Zwecke wurden 20 *g* Aldol mit 70 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrids gemischt — sie lösen sich völlig darin auf — und ein Tropfen concentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Hiebei trat starke Erwärmung und Braunfärbung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde ungefähr eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, wobei sich ein wenig schwefelige Säure entwickelte. Dann wurde abkühlen gelassen, das Product in viel Wasser gegossen, mehrere Stunden stehen gelassen, mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vacuum gieng nach einem sauer reagierenden Vorlaufe die Hauptmenge bei einem Drucke von 17 *mm* bei 168 bis 174° über. Bei einer zweiten Fractionierung destillierte die Substanz bei einem Drucke von 18 *mm* bei 170 bis 174°. Das Thermometer schwankte stets zwischen diesen Grenzen, eine weitere Fractionierung war nicht möglich. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

I. 0·2900 *g* Substanz verbrannten zu 0·5642 *g* CO_2 und 0·1828 *g* H_2O.

II. 0·2314 *g* Substanz verbrannten zu 0·4491 *g* CO_2 und 0·1430 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	$C_9H_{14}O_5$	$C_9H_{16}O_6$	$C_{13}H_{20}O_8$
C	53·06	52·93	53·46	49·09	51·31
H	7·00	6·87	6·93	7·27	6·58

Der analysierte Körper stimmt auf die Formel $C_9H_{14}O_5$, entsteht also durch Acetylierung der beiden Hydroxylgruppen des Aldols. Seine Structurformel ist:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\quad CH_2.O.COCH_3 \\
\quad | \\
CH_3-C-CHO \\
\quad | \\
\qquad\quad CH_2.O.COCH_3.
\end{array}
$$

(Die Formel $C_9H_{16}O_6$ ist für einen Körper berechnet, der durch Anlagerung von Anhydrid an die Aldehydogruppe des Aldols entsteht, $C_{13}H_{20}O_8$ für eine Verbindung, die durch beide Reactionen entsteht.)

Das Diacetat des Aldols stellt eine farblose Flüssigkeit von etwas an Essigsäure erinnerndem Geruche dar, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, gibt, mit Silberoxyd und Wasser gekocht, einen sehr schönen Silberspiegel. Um die freie Aldehydogruppe im Acetylderivat zu erweisen, wurde dieses oximiert.

Oximierung des Aldoldiacetats.

10 *g* Diacetat wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 4 *g* frisch entwässerter Soda in Wasser, der dann Alkohol zugesetzt wurde, um das entstehende Kochsalz auszufällen, vereinigt. ($NH_2OH.HCl$ und Na_2CO_3 wurden in $1^1/_2$ mal so großer Menge als berechnet war, genommen.) Da ein früherer Versuch uns gezeigt hatte, dass die Oximierung des Diacetats nicht leicht vollständig vor sich geht und das Diacetat und sein Oxim ihres fast identischen Siedepunktes wegen durch fractionierte Destillation sich nicht trennen lassen, so wurde das Gemisch der beiden Lösungen lange Zeit stehen gelassen und noch am

Rückflusskühler einen Tag lang gekocht, der Alkohol abdestilliert, etwas Wasser hinzugefügt, nach Schacherl ausgeäthert, der ätherische Extract mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und im Vacuum fractioniert. Bei einem Drucke von 19 *mm* gieng bei 169° eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit über, die bei der Rectification in gleicher Weise destillierte. Die Analyse ergab die Zahlen:

I. 0·2221 *g* Substanz verbrannten zu 0·4075 *g* CO_2 und 0·1410 *g* H_2O.

II. 0·2545 *g* Substanz gaben 13·5 cm^3 N, gemessen bei 13·5° C. und 759 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{15}NO_5$
C	50·01	49·77
H	7·05	6·91
N	6·26	6·45

Der Analyse nach war also der uns vorliegende Körper das gesuchte Oxim des Aldoldiacetats.

Aus diesem Oxim mussten wir durch Wasserabspaltung das gleiche Nitril wie das früher beschriebene erhalten. Der Versuch wurde in gleicher Weise wie oben durchgeführt und wir erhielten einen Körper, der in Siedepunkt, Geruch und Aussehen mit dem zuerst gefundenen Nitril völlig übereinstimmte. Dieses Nitril wurde nun verseift.

Verseifung des Nitrils.

3 *g* Nitril wurden mit rauchender Salzsäure im Überschuss versetzt — sie lösten sich darin auf, wobei ein Geruch nach Essigsäure auftrat —, dieses Gemenge stehen gelassen und dann gelinde (auf 50 bis 60°) auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und zwei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde mit Schacherlapparat ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat[1] getrocknet. Die erste Partie

[1] Dieses Trocknen ist sehr wichtig, weil dadurch die Säure leichter auskrystallisiert.

wurde im Vacuum bei sehr niedriger Temperatur destilliert. Es gieng Essigsäure über, wie sich dem Geruch nach zeigte. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Analyse des Kalksalzes.

0·2437 *g* Kalksalz gaben, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·0857 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_4Ca$
Ca	25·11	25·33

Der Rückstand, der bei der Destillation blieb, sowie die übrigen Partien der ausgeätherten Säure wurden im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisieren gelassen. Die Säure erstarrte alsbald zu einer faserigen Krystallmasse, die auf eine Thonplatte zur Befreiung von der Mutterlauge aufgestrichen wurde. Die Krystalle wurden mit kaltem Äther, in dem sie fast unlöslich sind, auf einer Thonplatte öfters verrieben und aus heißem Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug nun constant 163 bis 164° (uncorr.). Eine Verbrennungsanalyse ergab die Zahlen:

0·1317 *g* Substanz verbrannten zu 0·2147 *g* CO_2 und 0·0869 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_4$
C	44·47	44·78
H	7·35	7·46

Somit verlief die Reaction nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2.O.COCH_3 \\ | \\ CH_3.C{-}CN \\ | \\ CH_2.O.COCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_3.C{-}COOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3.COOH \\ \\ CH_3.COOH \end{matrix} + NH_3$$

Das letztere vereinigte sich mit HCl zu NH_4Cl.

Wir erhielten also eine Dioxysäure mit 5 Kohlenstoffatomen, die isomer ist zu den von Penschuck[1] gefundenen Säuren, der Anglicerin- und Tiglicerinsäure. Wir schlagen für sie den Namen »Methyldimethylolessigsäure« oder »Dioxypivalinsäure« vor, analog dem von Wessely[2] für seine Oxysäure: $(CH_3)_2 : C \langle {CH_2OH \atop COOH}$ gewählten Namen »Oxypivalinsäure«.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Aldol.

Von Wessely[3] und Franke[4] (auch schon früher beim Glyoxal und bei der Glyoxylsäure) wurde gezeigt, dass die Reaction von Cannizzaro nicht nur den aromatischen Aldehyden, wie dem Benzaldehyd, zukommt, sondern auch den aliphatischen Aldehyden, wofern diese nach Frankes[5] Annahme kein Wasserstoffatom, direct am α-Kohlenstoffatom gebunden, enthalten. Zur Bestätigung dieser Annahme untersuchten wir über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben die Einwirkung von Alkali auf unser Aldol, das ja der von Franke gestellten Bedingung entsprach. Wir führten den Versuch folgendermaßen aus:

7 *g* Aldol wurden mit einer sechsprocentigen Kalilösung in Alkohol — die berechnete Menge (1·7 *g* mit Alkohol gereinigtes KOH) wurde in 28 *g* absolutem Alkohol gelöst — gemengt, einige Tage stehen gelassen, dann gelinde auf dem Wasserbade bis circa 40° mehrere Stunden lang erwärmt, wobei Gelbfärbung eintrat. Der Alkohol wurde im Vacuum sorgfältigst abdestilliert, etwas Wasser hinzugefügt und im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Anfangs gieng etwas unverändertes Aldol in Lösung, die Hauptmenge war jedoch ein krystallinischer Körper, der sich nach der Reinigung als Pentaglycerin in allen seinen Eigenschaften erwies, also identisch mit dem Reductionsproducte unseres Aldols war.

1 Ann., 283, 109.

2 Monatshefte für Chemie, Februar 1900, S. 99.

3 Ebenda, Februar 1900, S. 109 und December 1900, S. 999 ff.

4 Ebenda, November 1900, S. 897 ff.

5 Ebenda, November 1900, S. 898.

Die bei der Reaction entstandene Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht, mit Schacherlapparat ausgeäthert, der ätherische Extract mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers im Vacuum über Schwefelsäure verblieb ein Syrup. Als wir einen Krystall unserer Dioxysäure einsäeten, erstarrte dieser zu einem Krystallbrei. Dieser erwies sich, nach der früher beschriebenen Methode gereinigt, in seinem Schmelzpunkte und Aussehen als identisch mit der von uns gefundenen »Methyldimethylolessigsäure«. Überdies bestimmten wir noch das Moleculargewicht dieser Säure durch Titration.

0·0875 *g* Säure verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisierung 6·6 cm^3 KOH einer $^1/_{10}$-Normallösung; daraus berechnetes Moleculargewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_4$
m	132·6	134

Es spielte sich also folgende Reaction ab:

$$2\,CH_3.\overset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CHO + KOH = CH_3.\overset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CH_2OH + CH_3.\overset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—COOK,$$

was die Annahme von Franke bestätigt.

Condensation von Propion- und Formaldehyd in äquimolecularen Mengen mit Pottasche.

Es war nicht ausgeschlossen, dass bei einer Condensation der Aldehyde in äquimolecularen Mengen mit Pottasche die Reaction sich folgendermaßen abspiele:

$$CH_3.\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}—CHO \quad + CH_2O = CH_3.\underset{\displaystyle CH_2OH,}{\underset{|}{CH}}—CHO$$

also ein Aldol mit nur einer Oxygruppe entstünde. Dann müsste wohl dieser Körper bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, vielleicht schon bei der Condensation, Wasser abspalten nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ CH_3.C - \boxed{H} \\ | \\ CH_2\boxed{OH} \end{array} - H_2O = CH_3 - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - CHO$$

mithin einen ungesättigten Aldehyd bilden, das unbekannte α-Methylacroleïn.

In dieser Erwartung versuchten wir die Condensation dieser Aldehyde in diesem Verhältnisse. Verfahren wurde wie bei der ersten Aldolcondensation. In 27 *g* einer circa 38 procentigen Formalinlösung wurden 20 *g* wasserfreie Pottasche gelöst und 20 *g* Propionaldehyd allmählich unter Kühlung hinzugefügt, da sehr starke Erwärmung eintrat. Es wurde nun 1 bis 2 Tage geschüttelt, bis der Geruch nach den beiden Aldehyden völlig verschwunden war. Es schied sich über der wässerigen Pottaschelösung ein dickes hellgelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Bei der Destillation im Vacuum zersetzte es sich unter gleichen Umständen, wie das früher beschriebene Aldol. Auch krystallisierte es nicht aus. Es roch sehr stark nach Methyläthylacroleïn, gab einen schönen Silberspiegel und entfärbte eine Bromlösung in Chloroform. Um die Constitution dieses Körpers aufzuklären, schritten wir zur Reduction mit Aluminiumamalgam.

Reduction.

14 *g* Aldol wurden in wenig Alkohol und Wasser gelöst und 8 *g* Aluminiumamalgam (etwa das Dreifache der berechneten Menge) eingetragen. Nach einigen Tagen war das ganze Blech zerfressen, es wurde von der ausgefallen Thonerde abgesaugt, nachgewaschen und im Vacuum Alkohol und Wasser abdestilliert. Es blieb eine gelbe dicke Flüssigkeit zurück, die im Vacuum fractioniert wurde. Sie ließ sich anfangs nicht ohne Zersetzung destillieren, auch konnten wir keinen constanten Siedepunkt erhalten. Bei einer Temperatur von 160 bis 180° sublimierte ein fester krystallinischer Körper, der sich bei näherer Betrachtung mit einem gelben Syrup verunreinigt erwies. Auf eine Thonplatte aufgestrichen, zeigte er sich an

der Oberfläche ziemlich zerfließlich. Im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, erwies er sich identisch mit dem Reductionsproduct des ersten Aldols, dem Pentaglycerin, sowohl im Schmelzpunkt, als auch in seinen anderen Eigenschaften. Dies bestätigte die Elementaranalyse, die folgende Zahlen ergab:

0·2274 *g* Substanz verbrannten zu 0·4158 *g* CO_2 und 0·2030 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_3$
C	49·87	50·00
H	9·92	10·00

Es war also bei der zweiten Aldolcondensation jedenfalls das bereits früher beschriebene Aldol entstanden. Das überschüssige Propionaldehyd condensierte sich zu Methyläthylacroleïn. Um zu versuchen, ob sich das dem gesuchten Aldol entsprechende β-Glycol von der Formel:

$$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\right.$$

fassen ließe, führten wir eine Condensation dieser Aldehyde mit alkoholischem Kali durch.

Condensation von 1 Molecül Propion- und 2 Molecülen Formaldehyd mit alkoholischem Kali.

10 *g* Propionaldehyd und 27 *g* Formalinlösung wurden in eine zehnprocentige alkoholische Kalilösung — 12 *g* KOH waren in 120 *g* Alkohol gelöst, also ein 20procentiger Überschuss an KOH verwendet — eingetragen. Hiebei trat eine Erwärmung bis auf 60° ein. Wir ließen einen Tag stehen, leiteten Kohlensäure ein zur Entfernung des überschüssigen Kalis, saugten von dem ausgefallenen Kaliumcarbonat ab, destillierten den Alkohol ab, verdünnten den Rückstand mit Wasser und extrahierten mit Äther im Schacherlapparate. Der

ätherische Extract wurde mit frisch entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, wobei ein Rückstand verblieb, der eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit darstellte. Dieselbe wurde einer fractionierten Destillation im Vacuum unterzogen. Nach einem kleinen Vorlauf destillierte die Hauptmenge als farblose, dicke Flüssigkeit bei einem Drucke von 15 *mm* bei 135 bis 137° C. Bei der Rectification gieng die Flüssigkeit in gleicher Weise über. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

I. 0·1965 *g* Substanz verbrannten zu 0·4072 *g* CO_2 und 0·1893 *g* H_2O.
II. 0·1742 *g* Substanz verbrannten zu 0·3631 *g* CO_2 und 0·1673 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_4H_{10}O_2$	$C_7H_{16}O_3$
C	56·52	56·84	53·33	56·76
H	10·70	10·67	11·11	10·81

Die Analyse stimmt nicht auf das erwartete Glycol $C_4H_{10}O_2$, sondern es berechnet sich daraus ein Körper $C_7H_{16}O_3$. Um die Constitution dieses Körpers aufzuklären, führten wir eine Acetylierung des Körpers aus.

5 *g* Substanz wurden mit der sechsfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids einen halben Tag lang gekocht. Hiebei trat eine schwache Gelbfärbung ein. Das Product wurde in Wasser gegossen und längere Zeit stehen gelassen. Es setzte sich am Grunde ein schweres Öl ab. Hierauf wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest in Vacuum fractioniert. Nach einem geringen Vorlauf gieng die Hauptmenge bei 136° unter einem Drucke von 14 *mm* über. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·3152 *g* Substanz verbrannten zu 0·6615 *g* CO_2 und 0·2370 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_6$
C........	57·23	55·17	56·93
H	8·35	8·05	8·03

Das Acetylderivat wurde einer Rectification unterzogen und gieng wieder bei 14 *mm* Druck scharf bei 136° über. Bei der Analyse fanden wir die Zahlen:

I. 0·2423 *g* Substanz gaben 0·1751 *g* H_2O.

II. 0·2023 *g* Substanz verbrannten zu 0·4232 *g* CO_2 und 0·1478 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_6$
C........	—	57·05	55·17	56·93
H........	8·03	8·12	8 05	8·03

$C_8H_{14}O_4$ war für das Acetylderivat des gesuchten Glycols $C_4H_{10}O_2$ berechnet. Wiederum stimmte die Analyse nicht mit den von der Theorie für diesen Körper geforderten Werten überein, sondern innerhalb der Fehlergrenzen berechnete sich daraus ein Körper $C_{13}H_{22}O_6$.

Nimmt man an, dass der Körper $C_7H_{16}O_3$, der sich oben aus der Analyse des vermeintlichen Glycols berechnete, ein Glycerin ist, also drei Hydroxylgruppen besitzt, dann muss er bei der Acetylierung den Körper $C_{13}H_{22}O_6$ geben, also den gleichen, den wir bei der Verbrennung fanden. Somit stellt $C_7H_{16}O_3$ thatsächlich ein Glycerin dar. Da man nun die Lieben-Zeisel'sche Regel für Aldehydcondensationen, der kein einziger gegentheiliger Fall gegenübersteht, als giltig auch für diese Condensation annehmen darf, so ergibt sich für die Verbindung $C_7H_{16}O_3$ ohneweiters als einzig mögliche Constitutionsformel folgende:

```
           ____________
          H          + OHC.CH2.CH3
          |
     CH3.C—CHO
          |
          H          + CH2O
           ____________
```

condensierten sich zu dem Aldol:

$$
\begin{array}{l}
\qquad CHOH.CH_2.CH_3 \\
\qquad | \\
CH_3.C—CHO \\
\qquad | \\
\qquad CH_2OH,
\end{array}
$$

das durch das anwesende Formalin und Kali zu dem Glycerin:

$$
\begin{array}{l}
\qquad CHOH.CH_2.CH_3 \\
\qquad | \\
CH_3.C—CH_2OH \\
\qquad | \\
\qquad CH_2OH
\end{array}
$$

reduciert wurde, das also ein Pentan-3-ol (2-Dimethylol) ist. Übrigens behalten wir uns vor, die Constitution dieses Körpers durch geeignete Reactionen noch klarer zu beweisen.

Dieses Glycerin war aber nicht das einzige Condensationsproduct des Propion- und Formaldehyds mit alkoholischem Kali. In den letzten Theilen des im Schacherlapparate gewonnenen ätherischen Extractes blieb nach Abdunsten ein krystallinischer Körper zurück, der sich nach der Reinigung mit dem schon öfters beschriebenen Pentaglycerin identificieren ließ.

Um die bei der Condensation entstandene Säure zu fassen, wurde der Rückstand, der beim Extrahieren mit Äther geblieben war, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit gespanntem Wasserdampf destilliert, solange die übergehende Flüssigkeit noch saure Reaction zeigte. Wir bereiteten das Kalksalz, krystallisierten es um. Die Analyse ergab:

0·3015 *g* im Toluolbad getrocknetes Kalksalz gaben, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·1294 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_2H_2O_4$
Ca	30·65	30·77

Die bei der Condensation entstandene Säure war also Ameisensäure. Somit spielte sich die Condensation wahrscheinlich nach folgender Gleichung ab:

$$3CH_3.CH_2.CHO+5CH_2O+2KOH =$$

$$= CH_3.\overset{\overset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{C}}—CH_2OH+CH_3.\overset{\overset{\displaystyle CHOH.CH_2.CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{C}}—CH_2OH+2HCOOK$$

Ebensowenig wie das Aldol $CH_3.\overset{\diagup CH_2OH}{CH}—CHO$ gelang es uns das Glycol $CH_3.CH(CH_2OH)_2$ zu erhalten. Es scheint also, dass diese Verbindungen unter den obigen Umständen sich nicht bilden.

Es erübrigt uns noch die angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, sowie Herrn Dr. C. Pomeranz für die außerordentliche Liebenswürdigkeit, mit welcher sie uns jederzeit unterstützten, unseren wärmsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Über Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin

von

Ernst Friedjung und **Gustav Moßler.**

Aus Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Bei Condensationsversuchen von Aldehyden mit Anilin wurden Verbindungen erhalten, die ein Stickstoff-Kohlenstoffpaar in der Bindung $=C=N-$ enthielten, welche für die von H. Schiff[1] zuerst aufgefundenen Basen charakteristisch ist. Basen dieser Art wurden von Miller[2] als wesentliche intermediäre Producte bei der von ihm und Döbner durchgeführten Chinaldinsynthese[3] angesehen. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Arbeiten, welche von F. Eckstein[4] über Condensation von Acetaldehyd mit Anilin, und von L. Sender[5] über Condensation von Propionaldehyd mit Anilin ausgeführt wurden. Hier wurden Alkylidenaniline gefunden, die man als Producte der Wechselwirkung eines Aldolmolecüls mit zwei Molecülen Anilin auffassen kann, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N=CH.\overset{}{C}H.CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5.HN.CH.CH_2.CH_3. \end{array}$$

Dieselben gaben beim Erhitzen mit Salzsäure unter Anilinabspaltung nach der oben erwähnten Synthese Chinolinderivate.

---

[1] Annalen, 131, 118.
[2] Berl. Ber., 24, 1725.
[3] Berl. Ber., 15, 3077.
[4] Berl. Ber., 25, 2029.
[5] Berl. Ber., 25, 2033.

Über das Condensationsproduct von Isobutyraldehyd mit Anilin geben v. Miller und Plöchl[1] an, dass eine solche aldolartige Polymerisation von zwei Molecülen nur partiell erhalten werden konnte, und dass Versuche, aus diesem Körper ein Chinolinderivat zu erhalten, erfolglos blieben.[2]

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin anzustellen, um zu ermitteln, ob sich hiebei eine den Schiff'schen Basen entsprechende Verbindung ergeben würde, und ob sich dieselbe bei der Behandlung mit Säuren zu einem Chinolinderivate, etwa zu einem Dimethylisopropyldihydrochinolin, zusammenschließen würde.

Condensationsversuche.

Isobutylalkohol wurde nach der Fossek'schen Methode mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zu Aldehyd verarbeitet, dieser durch Polymerisation gereinigt und nach der Vorschrift von M. Brauchbar[3] zu Aldol condensiert. Dieses Aldol wurde mit frisch destilliertem Anilin im Verhältnisse der Moleculargewichte — 10 *g* Aldol auf 6·4 *g* Anilin — gemengt. Hiebei konnte keine merkbare Wärmetönung beobachtet werden, und die beiden Körper mischten sich zu einer anfangs farblosen, später gelblich werdenden gleichförmigen Flüssigkeit. Nach eintägigem Schütteln war der Geruch von Anilin noch deutlich wahrnehmbar, weshalb wir vermutheten, dass die Condensation nicht zu Ende verlaufen sei, und zur Durchführung derselben ein Condensationsmittel zusetzten. Als solches diente Pottasche entweder in fester Form oder in gesättigter wässeriger Lösung, ferner Zinkchlorid. Nach zweitägigem Schütteln mit dem Condensationsmittel erhielten wir ein gelbes Öl, das einen von dem des Aldol und Anilin verschiedenen Geruch aufwies. War die Condensation mit Pottasche bewirkt worden, so wurde das Öl durch Ausäthern von dem Condensationsmittel getrennt, durch Stehenlassen über getrocknetem K_2CO_3 oder entwässertem

---

[1] Berl. Ber., 25, 2021.

[2] Berl. Ber., 25, 2073.

[3] Monatshefte für Chemie, 1896, 643.

Na_2SO_4 von dem bei der Anlagerung ausgetretenen Wasser befreit und nach dem Abdampfen des filtrierten Äthers der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Bei 95 bis 115°, unter einem Drucke von 26 *mm*, gieng eine farblose, dickliche Flüssigkeit über, während als Rückstand eine gelblich gefärbte Masse blieb, die über Nacht zum Theile zu Krystallen erstarrte. Wurde als Condensationsmittel Zinkchlorid verwendet, so wurde das Reactionsgemisch alkalisch gemacht, ausgeäthert und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Auch hier blieb ein später theilweise krystallisierender Rückstand.

In der Folge fanden wir als das beste Condensationsmittel gesättigte Pottaschelösung, die gleich nach dem Zusammenwägen von Aldol und Anilin in gleichem Volumen zugesetzt wurde. Nach zweitägigem Schütteln war die Condensation vollzogen, worauf das oben schwimmende Öl ausgeäthert und vor der Destillation über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet wurde.

Eigenschaften des Condensationsproductes.

Lässt man das Condensationsproduct, gleichgiltig, ob es vorher destilliert oder ob es bloß in ätherischer Lösung durch getrocknetes Na_2SO_4 vom Wasser befreit wurde, einige Zeit unter Luftzutritt stehen, so scheiden sich Krystalle in strahlenförmigen Aggregaten ab. Bei längerer Dauer geht die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei über, der aber selbst nach wochenlangem Stehen nicht vollständig erstarrt, sondern zum größeren Theile aus einem gelb gefärbten Öle besteht.

Wie schon erwähnt, steigt während der Destillation des Condensationsproductes der Siedepunkt um 20°, weshalb wir durch wiederholte fractionierte Destillation eine Trennung versuchten. Wir erhielten auf solche Weise zwei deutlich differenzierte Siedepunkte, 86 bis 87° und 106 bis 109° unter einem Drucke von 18 *mm*.

Untersuchung der Krystalle.

Die, wie früher erwähnt, durch Stehenlassen des Condensationsproductes erhaltenen Krystalle wurden nach dem Abpressen aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bildeten farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkte von 131°.

Verbrennungen der Krystalle lieferten folgende Resultate:

I. 0·157 *g* Substanz gaben 0·4519 *g* CO_2 und 0·0912 *g* H_2O.
II. 0·1116 *g* Substanz gaben 0·3195 *g* CO_2 und 0·0652 *g* H_2O.
I. 0·0836 *g* Substanz gaben 12·1 *cm*³ N bei 23° und 740 *mm* Druck.
II. 0·0764 *g* Substanz gaben 10·3 *cm*³ N bei 20° und 756 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für C_6H_6N
C	78·48	78·09	78·26
H	6·45	6·5	6·52
N	15·87	15·34	15·21

Diese Resultate führen zu der Formel C_6H_6N, welche doppelt genommen auf Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$ stimmt, womit auch der Schmelzpunkt von 131° im Einklange steht. Um jeden Zweifel an der Identität des gefundenen Körpers mit Hydrazobenzol auszuschließen, machten wir die für das letztere charakteristische Benzidinumlagerung. Wir erhielten hiebei einerseits das schwerlösliche Benzidinsulfat, anderseits nach dem Umkrystallisieren der entstandenen Krystalle aus heißem Wasser Benzidin mit einem Schmelzpunkte von 122°.

Wie schon erwähnt, blieben auch bei der Destillation Rückstände, die theilweise Krystalle bildeten. Diese wurden von mehreren Versuchen gesammelt, aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt von 131°.

Der Verbrennung unterworfen gaben:

0·1135 *g* Substanz 0·326 *g* CO_2 und 0·068 *g* H_2O, ferner
0·1072 *g* Substanz 15·1 *cm*³ N bei 22° und 742 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$
C	78·34	78·26
H	6·66	6·52
N	15·56	15·21

Es erscheint somit sowohl der beim Stehenlassen des Condensationsproductes auskrystallisierende Körper, wie auch die aus den Destillationsrückständen entstehende Krystalle mit Hydrazobenzol identisch.

Untersuchung der niedrig siedenden Fraction.

Der unter einem Drucke von 18 *mm* bei 86 bis 87° übergehende Körper stellt ein farbloses, dickliches Öl von eigenthümlich brenzlichem Geruche dar. Der Verbrennung unterworfen gaben:

I. 0·128 *g* Substanz 0·3732 *g* CO_2 und 0·0973 *g* H_2O.
II. 0·1406 *g* Substanz 0·4106 *g* CO_2 und 0·1062 *g* H_2O.
I. 0·1754 *g* Substanz 18·6 cm^3 N bei 19° und 750 *mm* Druck.
II. 0·206 *g* Substanz 21·7 cm^3 N bei 20° und 746 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N$
	I	II	
C	79·53	79·65	80·00
H	8·45	8·39	8·33
N	12·02	11·83	11·66

Die gefundenen Procentzahlen entsprechen der einfachsten Formel $C_8H_{10}N$. Doch darf man wohl die doppelte Formel $C_{16}H_{20}N_2$ annehmen, die aufgelöst einem Körper

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; H \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-N \\ \quad\quad\quad\quad > C < \begin{array}{l} H \\ CH < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \end{array} \\ C_6H_5-N \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; H \end{array}$$

zukommen würde. Einen homologen Körper, der Anlagerung von zwei Molecülen Anilin an ein Molecül Aldehyd unter Wasseraustritt entsprechend, erhielt bereits Schiff[1] bei der Condensation von Acetaldehyd mit Anilin. Offenbar hatte sich also theilweise aus dem Aldol Aldehyd zurückgebildet, der mit dem Anilin in der in der Formel zum Ausdrucke gelangten Weise reagiert.

[1] Ann., Suppl., III, 343.

Aus diesem Körper lässt sich auch das Entstehen des Hydrazobenzols erklären, indem der Luftsauerstoff durch Oxydation den Körper einerseits in Hydrazobenzol, anderseits in Isobutyraldehyd spaltet, wie es folgende Gleichung angibt:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} + O > C < \begin{matrix} H \\ CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Oxydation der niedrig siedenden Substanz.

Um zu beweisen, dass der Sauerstoff der Luft die Spaltung in dem oben angegebenen Sinne herbeiführt, trieben wir längere Zeit durch die Flüssigkeit einen Strom trockenen Sauerstoffs, der beim Austritte zuerst in eine vorgelegte erwärmte ammoniakalische Silberlösung, später in eine stark verdünnte Chromsaürelösung geleitet wurde. Das Auftreten eines deutlichen Silberspiegels, sowie die Grünfärbung der Chromsäurelösung bewiesen die Abspaltung des Aldehyds; doch konnte dieser wegen der langen Dauer der Reaction und seiner großen Flüchtigkeit als solcher nicht gefasst werden. Nach viertägigem Durchleiten hatte sich eine erhebliche Menge von Krystallen abgesetzt, die durch den Schmelzpunkt als Hydrazobenzol charakterisiert waren. Um jedoch auch die andere Componente mit voller Deutlichkeit nachzuweisen, unterwarfen wir einen anderen Theil des Körpers der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung. Die Menge des $KMnO_4$ wurde so bemessen, dass auf ein Molecül des Körpers $C_{16}H_{20}N_2$ drei Atome Sauerstoff einwirken sollten, um einerseits den abzuspaltenden Aldehyd zu Isobuttersäure zu oxydieren, anderseits das Hydrazobenzol in seine nächst höhere Oxydationsstufe — Azobenzol — zu überführen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N - H \\ C_6H_5N - H \end{matrix} C < \begin{matrix} H \\ CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + 3O =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O + O > C < \begin{matrix} OH \\ CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Nach zweitägigem Schütteln war die über dem abgeschiedenen Braunstein befindliche Flüssigkeit fast farblos und wurde, um das in Wasser schwer lösliche Azobenzol in das Filtrat zu bekommen, unter Zusatz von Äther abgesaugt. Die obenauf schwimmende, roth gefärbte Ätherschichte wurde von der wässerigen Lösung getrennt, und das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende rothe, dickflüssige Öl im Vacuum zur Krystallisation hingestellt. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit in röthlichgelbe Krystalle übergegangen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 68 bis 69°, den des Azobenzols zeigten.

Die wässerige Lösung wurde nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat zur Herstellung eines Salzes mit $CaCO_3$ am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Abfiltrieren von überschüssigem $CaCO_3$ gewonnene Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen ein Kalksalz, das bei 100° getrocknet wurde. Beim Glühen gaben:

0·3398 *g* Substanz 0·0938 *g* CaO und
0·6796 *g* Substanz 0·1818 *g* CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $Ca(C_4H_7O_2)_2$
27·6	26·75	26·16

Dadurch erscheint auch das zweite Spaltungsproduct, der Isobutyraldehyd, zur entsprechenden Säure oxydiert nachgewiesen.

Untersuchung der höher siedenden Fraction.

Die unter einem Drucke von 18 *mm* bei 106 bis 109° übergehende Flüssigkeit stellt gleich der niedriger siedenden ein farbloses dickes Öl mit ähnlichem Geruche dar. Verbrannt gaben:

I. 0·178 *g* Substanz 0·4992 *g* CO_2 und 0·1518 *g* H_2O.
II. 0·1792 *g* Substanz 0·5036 *g* CO_2 und 0·1504 *g* H_2O, ferner 0·216 *g* Substanz 12·2 cm^3 N bei 21° und 746 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
C	76·5	76·65	76·71
H	9·48	9·32	9·58
N	6·3		6·39

Die Formel $C_{14}H_{21}NO$ entspricht einem aus Isobutyraldol und Anilin unter Abspaltung von Wasser entstandenen Condensationsproducte von der Formel:

$$C_6H_5N = CH.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}.\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}.CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Wir versuchten nun, durch Einwirkung von Säuren, wobei sich das Hydroxyl des Aldols mit einem Wasserstoffatom des Anilinrestes als Wasser abspalten sollte, den Körper zu einem Chinolinderivate zu schließen. Hiebei konnten wir die leichte Zersetzlichkeit des Körpers durch Säuren constatieren und durch die Spaltungsproducte die Constitution desselben ermitteln.

Verhalten gegen Säuren.

a) Gegen Salzsäure.

Fügt man zu überschüssiger, in Eiskühlung befindlicher, verdünnter Salzsäure den Körper tropfenweise zu, so tritt geringe Erwärmung und schwacher Geruch nach Aldehyd auf. Nach einstündigem Stehen wurde alkalisch gemacht, das oben schwimmende Öl in Äther aufgenommen und nach Verdampfen desselben der Destillation unterworfen. Hiebei konnte fast die ganze Menge des verwendeten Körpers unverändert zurückgewonnen werden.

Kocht man Isobutyraldolanilin mit der $1^1/_2$fachen Menge circa 30procentiger Salzsäure — nach der Vorschrift für die Chinaldinsynthese — durch vier Stunden am Rückflusskühler, so tritt unter Rothfärbung deutlicher Geruch nach Aldehyd auf. Nach dem Alkalischmachen wird die entstehende schwarze Masse ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers im

Vacuum destilliert. Es gieng eine Flüssigkeit über, die durch die bekannten Reactionen als Anilin nachgewiesen wurde. Zurück bleibt eine rothbraune Masse, die offenbar von verharztem Aldehyd herstammt. Ein gleiches Resultat ergab die Behandlung mit gasförmiger Salzsäure.

b) Gegen Schwefelsäure.

Das Condensationsproduct wurde zu in Eiskühlung befindlicher, concentrierter H_2SO_4 gefügt und erst durch eine Stunde, später einen Tag lang mit dieser stehen gelassen. Die schon bei der Behandlung mit Salzsäure gemachte Erfahrung ließ eine Erwärmung unthunlich erscheinen. Die roth gefärbte Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Um das durch eine eventuelle Spaltung des Condensationsproductes entstandene Anilin zu entfernen, wurde die übergegangene Flüssigkeit bis zur klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit KNO_2 diazotiert, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit KOH alkalisch gemacht und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Hiebei geht nichts über, hingegen bleibt im Kolben eine harzige braune Masse von verharztem Aldehyd zurück. Es war offenbar das Condensationsproduct aufgespalten und das Anilin in Phenol übergeführt worden.

Auch mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, tritt diese Verharzung unter Anilinabscheidung ein. Diese leichte Zersetzlichkeit des Körpers mit Säuren benützten wir, um seine Zusammensetzung festzustellen. Zu diesem Zwecke musste der Aldehyd der verharzenden Wirkung der Schwefelsäure entzogen werden, weshalb wir die Versuchsbedingungen änderten. 5 *g* des Körpers wurden zu 20procentiger H_2SO_4 gefügt und im Wasserbade am Rückflusskühler kurze Zeit hindurch auf 70° erwärmt. Es trat starker Geruch nach Aldehyd auf, woraufhin ein Dampfstrom durchgeschickt wurde, der den Aldehyd zur Verhinderung der Verharzung mitnehmen sollte. Das übergegangene Destillat, das bei einer Probe starken Silberspiegel gab, wurde mit einem Fractionieraufsatz destilliert, wobei von 63 bis 65° der Aldehyd übergieng. Der Rückstand nach der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht

und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Es giengen ölige Tropfen über, die nach der Trennung vom Wasser, mit Essigsäureanhydrid und Eisessig gekocht, in Acetanilid übergeführt wurden, welches durch den Schmelzpunkt von 122° als solches festgestellt wurde. Wir hatten somit Aldehyd, durch Rückbildung aus Aldol entstanden, einerseits und Anilin anderseits als Spaltungsproducte erhalten, womit die Zusammensetzung des Körpers $C_{14}H_{21}NO$ klargelegt erscheint.

Verhalten gegen Zinkchlorid.

Um die zur Ringschließung nothwendige Wasserabspaltung, die sich wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers mit Säuren nicht vornehmen ließ, durchzuführen, erwärmten wir das Condensationsproduct mit der dreifachen Menge frisch geschmolzenen $ZnCl_2$ auf 220°. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen desselben und nach dem Destillieren hinterbleibt, wie immer, eine rothgelbe Harzmasse. Es war also auch hier Zersetzung eingetreten.

Da die Beobachtungen, die wir bei der vorerwähnten Condensation von Isobutyraldol mit Anilin gemacht hatten, mit Lettenmayers[1] Angaben über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Anilin theilweise nicht in Einklang zu stehen schienen, außerdem keine sicheren Angaben über Siedepunkte und Verbrennungsanalysen zur Bestätigung seiner Annahmen vorlagen, wiederholten wir eine Condensation der beiden letzterwähnten Körper. Nach der Vorschrift Lettenmayers erhielten wir ein gelbes, öliges Product, von dem ein Theil zur Gewinnung der von ihm erwähnten Krystalle stehen gelassen, der andere der fractionierten Destillation unterworfen wurde.

Untersuchung der Krystalle.

Nach dreitägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, von denen Lettenmayer annimmt, dass sie eine Base von secundärer Natur und wahrscheinlich doppeltem Molecüle bilden, die den von Eckstein und Sender dargestellten

---

[1] Berl. Ber., 25, 2039.

Äthyliden- respective Propylidenverbindungen entspräche. Der von ihm mit 140° angegebene Schmelzpunkt lag für die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bei 131°, dem Schmelzpunkte des Hydrazobenzols.

Der Verbrennung unterworfen gaben:

0·1874 *g* Substanz 0·5393 *g* CO_2 und 0·1133 *g* H_2O, ferner 0·1235 *g* Substanz 17 *cm*³ N bei 20° und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$
C	78·49	78·26
H	6·72	6·52
N	15·41	15·21

Bei der Benzidinumlagerung erhielten wir das schwerlösliche Benzidinsulfat. Es erscheinen somit diese Krystalle genügend als das von uns vermuthete Hydrazobenzol charakterisiert.

Ergebnis der fractionierten Destillation.

Aus der frisch dargestellten und in ätherischer Lösung durch trockenes Na_2SO_4 entwässerten öligen Base erhielten wir nach mehrmaligem fractionierten Destillieren die differenzierten Siedepunkte von 87 und 95° bei einem Drucke von 18 *mm*.

Die niedrig siedende, farblose, dickliche Flüssigkeit ließ schon durch den Siedepunkt ihre Identität mit dem von uns bei der Condensation von Isobutyraldol und Anilin aufgefundenen Körper $C_{16}H_{20}N_2$ voraussehen.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0·1038 *g* Substanz gaben 0·3027 *g* CO_2 und 0·0761 *g* H_2O und 0·1143 *g* Substanz gaben 11·9 *cm*³ N bei 19° und 748 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$
C	79·55	80·00
H	8·15	8·33
N	11·82	11·66

Bei dem Constitutionsnachweise beschränkten wir uns darauf, einen Theil der Flüssigkeit unter Luftzutritt stehen zu lassen, der schon am nächsten Tage zu Krystallen vom Schmelzpunkte 131° erstarrt war.

Das bei 95° unter einem Drucke von 18 *mm* übergehende farblose Öl lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2202 *g* Substanz gaben 0·657 *g* CO_2 und 0·1764 *g* H_2O.
0·1306 *g* Substanz gaben 11·2 cm^3 N bei 17° und 746 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}N$
C..........	81·38	81·63
H..........	8·9	8·84
N..........	9·76	9·52

Das Übereinstimmen der durch die Verbrennungsanalyse gefundenen Procentzahlen mit den für ein Anlagerungsproduct von Isobutyraldehyd mit Anilin unter Wasseraustritt berechneten lässt den Schluss zu, dass hier der Körper von der Formel

$$C_6H_5N{=}CH.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$$

vorliegt. Es schien uns von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob diesem Körper die einfache oder doppelte Molecularformel zukommt, da bei der Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd mit Anilin von Eckstein,[1] beziehungsweise Sender[2] dimoleculare Körper beschrieben wurden, die unter Anilinabspaltung bei der Behandlung mit Säuren Chinolinderivate gaben. Auch v. Miller[3] gibt an, dass das Anilid des Isobutyraldehyds, wenn auch nur partiell, eine solche Polymerisation zu einem dimolecularen Körper zeigt, weshalb wir mit dem Körper Moleculargewichtsbestimmungen nach der Bleier-Kohn-schen Methode vornahmen.

[1] Berl. Ber., 25, 2029.
[2] Berl. Ber., 25, 2033.
[3] Berl. Ber., 25, 2021.

Heizdampf Anilin, Constante = 84·16 *mm* Hg.

I. Substanz 0·0682, abgelesen 36 *mm* Hg.
II. Substanz 0·0602, abgelesen 34 *mm* Hg.

Moleculargewicht:

I	II	Theorie
156	149	147

Dadurch erscheint festgestellt, dass dem Körper nur die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ zukommt, und dass die Annahme einer partiellen Polymerisation auf das Nichterkennen der Krystalle als Hydrazobenzol zurückzuführen ist.

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren verehrten Lehrern Herrn Hofrath Prof. Dr. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz den besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung aussprechen, die sie unserer Arbeit durch ihre Rathschläge angedeihen ließen.

Über die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Nach den bisherigen Erfahrungen durfte man annehmen, dass bei der Chlorierung von *o*-Nitrotoluol bei Anwesenheit eines Chlorüberträgers ein Gemisch von *o*- und *p*-Chlornitrotoluol entstehen würde. Im Gegensatze hiezu glaubte Alfred v. Janson gefunden zu haben (D. R. P. 107505, Verfahren zur Darstellung von *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol), dass hiebei vorzugsweise 2:6-Chlornitrotoluol entsteht, welcher Körper bereits von Lawson und Green[1] aus Nitrotoluidin nach Sandmeyer in Form weißer, bei 37° schmelzender Nadeln erhalten wurde. Janson gibt an, dass bei der Chlorierung von ganz reinem *o*-Nitrotoluol ein Product erhältlich ist, aus dem sich circa ein Drittel in fester Form vom Schmelzpunkte 37° abscheidet, welches durch seine Überführbarkeit in 2:6-Chlornitrobenzoesäure sich zweifellos als die ortho-Verbindung erweist. Das von dem festen Körper abgetrennte Öl soll nach seinen Angaben ebenfalls zum größten Theile aus der gleichen Verbindung bestehen, die nur durch geringe Verunreinigung am Festwerden verhindert wird. Bei dieser Annahme muss es auffallen, dass bei der weiteren Verarbeitung des Chlor-*o*-Nitrotoluols auf Chlornitrobenzylbromid nur das feste Product den gewünschten Körper liefert, während das flüssige nach seinen Angaben D. R. P. 107501

[1] »The Ortho- and Paranitroderivatives of Orthotoluidine«. Journ. of the chemical society, 59, p. 1017.

(Verfahren zur Darstellung von *o*-Chlor-*o*-Nitrobenzylbromid) beim Bromieren in eine Chlorbromanthranilsäure (Schmelzpunkt 249 bis 250°) übergeht. Es erschien mir deshalb von Interesse, das Chlorierungsproduct von *o*-Nitrotoluol noch in anderer Richtung auf eventuelle Anwesenheit von Isomeren zu untersuchen, wofür verschiedene Wege offen standen:

1. Konnte man versuchen, das directe Chlorierungsproduct durch Oxydationsmittel in Chlornitrobenzoesäure überzuführen. Eine Säure von der Constitution 2:6 durfte nach der Victor Meyer'schen Esterificierungsregel als diortho - substituierte Carbonsäure nach den gewöhnlichen Methoden sich nicht verestern lassen, während eine Säure von der Stellung 2 : 4 normaler Weise einen Ester geben musste.

2. Wurde das directe Chlorierungsproduct zunächst zum entsprechenden Chlortoluidin reduciert, letzteres acetyliert und mit Permanganat in die zugehörige Acetylchloranthranilsäure übergeführt. Es ergab sich hiebei mit Sicherheit, dass aus dem rohen Chlorierungsproducte des *o*-Nitrotoluols eine Chloranthranilsäure in beträchtlicher Menge erhalten werden konnte, welcher die Stellung 2:4 zukommt. Mithin finden sich also auch in dem Chlorierungsproducte des *o*-Nitrotoluols entgegen den Angaben von Janson neben dem 2:6 Producte auch noch beträchtliche Mengen 2:4 Chlornitrotoluol.

Chlorierung von *o*-Nitrotoluol.

50 *g* reines (bei 215 bis 218° destilliertes)[1] *o*-Nitrotoluol wurden in einem sorgfältig getrockneten Kölbchen mit 10 *g* Antimonpentachlorid zusammengebracht und ein äußerst trockener Chlorstrom eingeleitet. Während der Chlorierung wurde streng nach der Vorschrift des Patentes[2] durch äußerliche Wasserkühlung dafür Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Das Product wurde dann mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Natronlauge gewaschen, sowie behufs Reinigung einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierauf wurde mit einer Kältemischung von Eis und Salpeter (bis —25° C.) gekühlt. Indessen konnte erst nach mehrmonat-

[1] Berl. Ber., XXIV, 1987.

[2] D. R. P. 107505.

lichem Stehen in der Winterkälte die Abscheidung des 2:6 Chlornitrotoluols in fester Form vom Schmelzpunkte 37° constatiert werden. In einem Fraktionierkölbchen destilliert geht dasselbe bei 238° C. über und erstarrt in der Vorlage zu strahlenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkte 36 bis 37° C. Das 2:4 Chlornitrotoluol verblieb zwar in flüssiger Form, konnte aber durch die Bestimmung des Siedepunktes und Überführung in die 2:4 Dichlorbenzoesäure mit Sicherheit identificiert werden. Das rohe Chlorierungsproduct wurde noch fractioniert und der Theil, welcher bei 238 bis 242° übergeht (90% des Ganzen), der weiteren Untersuchung unterworfen.

Ein ebenso dargestelltes Präparat erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, der ich an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Was die Constitution des auf diesem Wege erhaltenen Chlor-*o*-Nitrotoluols betrifft, so konnte man nach den für die Einwirkung von Chlor auf disubstituierte Benzolderivate geltenden Regeln erwarten, dass durch directe Chlorierung von *o*-Nitrotoluol 4-Chlor-2-Nitrotoluol neben 6-Chlor-2-Nitrotoluol entstehen würde. Ersteres wurde bereits nach zwei Methoden dargestellt, und zwar durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Chlor im 2-4-Dinitrotoluol[1] und zweitens durch Nitrieren von *p*-Chlortoluol[2] (lange Nadeln vom Schmelzpunkte 38°, Siedepunkt 239 bis 240° bei 718 *mm*). Thatsächlich entsteht bei der Chlorierung in der geschilderten Weise ein Gemisch der beiden Metasubstitutionsproducte.

Nitrierung zu Dinitrochlortoluol:

CH_3

Cl ⟨ ⟩ NO_2

⟨ ⟩ NO_2.

Zu 20 *g* *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden 40 *g* concentrierter Schwefelsäure und 20 *g* rauchende Salpetersäure unter Eis-

[1] Beilstein und Kuhlberg, Ann., 158, 336.

[2] Goldschmiedt und Hönig, Berl. Ber., XIX, 2440 (1886); vergl. Wroblewski, Ann., 160, 203, Engelbrecht, Berl. Ber., VII, 797.



kühlung vorsichtig eingetragen und hierauf circa 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein Dinitrochlortoluol theils ölförmig, theils in Krystallen abgeschieden. Es wurde mit Wasser verdünnt, letzteres abgegossen, dann erst mit verdünnter Natronlauge und schließlich noch mit Wasser gut gewaschen und bis zur halbfesten Consistenz abgekühlt. Das Product wurde, auf Thon gestrichen, nach mehrstündigem Stehen fest; aus Alkohol krystallisiert bildet es schöne weiße, etwas gelbstichige Tafeln vom Schmelzpunkte 106° C.

Erste Analyse.

0·1670 *g* Substanz ergaben nach Dumas 19·2 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_4Cl$	Gefunden
N	12·90	12·97

Zweite Analyse.

0·1670 *g* gaben bei der Verbrennung 0·2406 *g* Kohlensäure und 0·0390 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_4Cl$	Gefunden
C	38·80	39·27
H	2·30	2·58

Krystallmessung.

Herr Hofrath Prof. v. Lang hatte die Güte eine Messung der Krystalle vorzunehmen und theilt hierüber Folgendes mit:

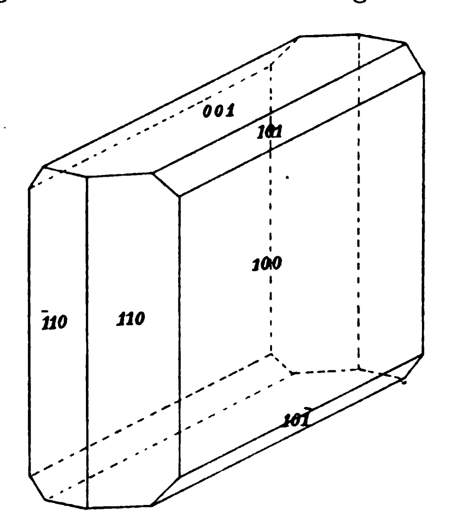
»Die Krystalle haben größtentheils die Form dünner Nadeln, gebildet durch die Prismenflächen (110), ihre Enden sind aber nicht messbar. Doch fanden sich auch einzelne plattenförmig ausgebildete Krystalle, an denen die krystallographische Bestimmung ausgeführt werden konnte. Dieselben sind rechtwinkelige, ganz dünne Tafeln (100), welche durch die Flächen (110) und senkrecht darauf durch die Flächen (101) und (001)

zugeschärft sind. Die Krystalle gehören ins rhombische System, ihr Axenverhältnis

$$a:b:c = 1:0{\cdot}667:1{\cdot}015.«$$

Die Ortho-Stellung der zweiten Nitrogruppe im Dinitrochlortoluol scheint aus folgenden Thatsachen hervorzugehen:

1. Durch Kochen des Dinitrochlortoluols mit Kalilauge, sowie mit Anilin erleidet der Körper keine Veränderung.



2. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrochlortoluol in ein Chlortoluylendiamin übergeführt, welches die für die Metadiamine so charakteristische gelbe Farbenreaction mit salpetriger Säure nicht zeigt. Mit Dioxyweinsäure entsteht ein gut charakterisiertes Azin; eine solche Verknüpfung kann aber nur durch zwei orthoständige Stickstoffatome, beziehungsweise Amidogruppen bewirkt werden. Dem Dinitrochlortoluol muss demzufolge nachstehende Constitutionsformel zukommen:

$$C_6H_2 . \overset{1}{CH_3} : \overset{2}{NO_2} : \overset{3}{NO_2} : \overset{6}{Cl}.$$

Reduction zu Chlortoluylendiamin:

CH_3, Cl, NO_2, NO_2 (Benzolring) → CH_3, Cl, NH_2, NH_2 (Benzolring)

5 *g* reines Dinitrochlortoluol (Schmelzpunkt 106°) wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas metallischem Zinn unter allmählichem Erwärmen und stetem Rühren reduciert. Nach Vollendung der Reaction lässt man erkalten;

es scheidet sich das Zinndoppelsalz des Diamins ab. Nach dem Abfiltrieren über Asbest und Nachwaschen mit concentrierter Salzsäure löst man in einem Überschusse von Natronlauge, wobei das Diamin als ein Öl zurückbleibt, das nach dem Abkühlen fest wurde. Man filtriert, trocknet am Thonteller und krystallisiert zur weiteren Reinigung aus einem Gemisch von 1 Theil Ligroin und 2 Theilen Benzol um. Das gereinigte Product zeigt einen Schmelzpunkt von 46 bis 47°.

Analyse.

0·2460 *g* Substanz gaben nach Carius 0·2280 *g* Chlorsilber (entspricht 0·0564 *g* Chlor).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9N_2Cl$	Gefunden
Cl	22·68	22·96

Azin.

1 *g* Chlortoluylendiamin wurde in Eisessig gelöst und mit einem Überschusse von Dioxyweinsäure erwärmt, mit Ammoniak gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wieder gefällt. Das entstehende Condensationsproduct besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften, indem es sowohl in Ammoniak wie in Salzsäure löslich ist.

Seiner Bildung nach kommt ihm folgende Constitution zu:

```
     CH3                 OH              CH3   N
Cl /\ NH2                |           Cl /\  /\\ C—COOH
  |  |        +   OH.C—COOH    →       |  ||  |          +4 H2O
   \/ NH2         OH.C—COOH            \/ \/ // C—COOH
                         |                    N
                         OH
```

Das Azin bildet fein verfilzte weiße Nädelchen vom Schmelzpunkte 201 bis 203°.

Oxydation des Chlor-*o*-Nitrotoluols mittels concentrierter Salpetersäure nach Erdmann.

55 *g* Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden mit 250 cm^3 concentrierter Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) in einem durch Asbestschnur

an dem Rückflusskühler gut angepassten Kolben, welcher Verschluss behufs besserer Dichtung überdies noch mit etwas feuchtem Gipsbrei überstrichen wurde, durch circa 60 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die beim Kochen entweichenden Stickoxyde wurden in Kalilauge abgeleitet.

$$C_6H_3.Cl\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\right. + 3O \rightarrow C_6H_3.Cl\left\langle\begin{matrix}COOH\\NO_2\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Nach circa 3 bis 4 Tagen wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht, das unangegriffen gebliebene Chlor-*o*-Nitrotoluol mittels Äther extrahiert, die ätherische Flüssigkeit abgelassen, die wässerige Lösung behufs Entfernung des Äthers erwärmt und schließlich behufs Entfernung der letzten Spuren des Chlor-*o*-Nitrotoluols durch ein nasses Filter filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es schied sich die Chlor-*o*-Nitrobenzoesäure ölig ab, welche ausgeäthert und in alkoholischer Lösung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas verestert wurde. Hatten wir es im vorliegenden Falle, wie aus den Angaben von Alfred v. Janson, D. R. P. 107505, hervorgeht, ausschließlich mit einem 2:6-Chlornitrotoluol zu thun, dann war nach der Victor Meyer'schen Veresterungsregel eine Esterbildung gänzlich ausgeschlossen;[1] da aber aus der auf erwähnte Weise erhaltenen Chlornitrobenzoesäure eine Esterbildung, in beträchtlichen Mengen sogar, vor sich gieng, konnten die Angaben von Alfred v. Janson im citierten Patente nicht vollinhaltlich bestätigt werden.

Der auf erwähnte Weise dargestellte Ester wurde behufs Trennung von der unangegriffen gebliebenen 2:6-Säure weiter behandelt. Der Alkohol wurde eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und behufs Entfernung der 2:6-Säure mit einer concentrierten Sodalösung ausgeschüttelt. Die ätherische Esterlösung wurde, um den Äther zu verjagen, erwärmt und durch Kochen mit einem Gemische von gleichen Theilen concentrierter Schwefelsäure und Wasser verseift, erkalten

[1] V. Meyer und Benfey, Berl. Ber., XXVIII (1895), S. 182.

gelassen, wobei sich die 2:4-Chlornitrobenzoesäure krystallinisch ausschied. Es wurde über Asbest filtriert und aus einem Gemische von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Schöne rhombische Prismen, Schmelzpunkt 140 bis 142° (138 bis 139°).[1]

6:2-Chlornitrobenzoesäure.

5 *g* reines *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden mit 17 cm^3 Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) circa 8 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Die sich in weißen Nadeln ausscheidende Säure zeigt, aus Benzol krystallisiert, den bereits von Lawson und Green angegebenen Schmelzpunkt 161°. Da keinerlei analytische Daten über die Säure in der Literatur zu finden waren, wurde eine Verbrennung und Chlorbestimmung vorgenommen.

I. 0·1540 *g* Substanz gaben 0·2342 *g* Kohlensäure und 0·0296 *g* Wasser.

II. 0·1810 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1275 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_4O_4ClN$	Gefunden
C	41·68	41·47
H	1·98	2·13
Cl	17·61	17·41

Saure Reduction des Chlor-*o*-Nitrotoluols.

50 *g* Chlor-*o*-Nitrotoluol wurden in eine Lösung von äquivalenten Mengen Zinnchlorür und concentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas metallischem Zinn in äußerst kleinen Portionen eingetragen. Anfangs wurde 2 bis 3 Minuten am Wasserbade erwärmt und hierauf die Reaction durch kräftiges Umschütteln und Zusatz von etwas metallischem Zinn in Gang erhalten. Zum Schlusse der Reaction wurde noch eine halbe

[1] Varnholt, J. f. prakt. Chemie (2), 36, 30; Claus, Kurz, J. f. prakt. Chemie (2), 37, 198; Grohmann, Berl. Ber., XXIV, 3814.

Stunde über freier Flamme gekocht und sodann erkalten gelassen. Es scheidet sich das Zinndoppelsalz in Form schöner silberglänzender Blättchen ab, welches abfiltriert, getrocknet, mit einem Überschusse von Ätznatron behandelt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Dabei geht das Chlortoluidin als farbloses Öl über, das im Scheidetrichter vom Wasser abgelassen und, über Chlorcalcium getrocknet, bei 238 bis 240° C. siedet; Ausbeute 70%.

Chlortoluidine.

Das aus dem Chlorierungsgemische erhaltene Chlortoluidin ist ein Gemisch der beiden Monochlortoluidine von den Formeln:

CH_3 / NH_2 / Cl (I.) CH_3 / Cl / NH_2 (II.)

p-Chlor-*o*-Toluidin, welches hauptsächlich in den letzten Antheilen der Wasserdampfdestillation enthalten ist, wurde bereits von Goldschmidt und Hönig,[1] sowie von Claus und Stapelberg[2] als ein bei 237°, 722 *mm* siedendes (Claus und Stapelberg 246°) farbloses Öl beschrieben, welches in der Kälte zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkte 21 bis 22° (Claus und Stapelberg 16 bis 18°) erstarrt. Über das mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtige *o*-Chlortoluidin liegen nur sehr dürftige Angaben vor. Diese Base wurde von Hönig[3] als eine Flüssigkeit isoliert, die auch in einer Kältemischung von Schnee und Eis nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, wurden 50 *g* bei 36 bis 37° schmelzendes 6:2-Chlornitrotoluol entsprechend aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 41·5 *g* 6:2-Chlortoluidin vom Siedepunkte 242 bis 244° C. Es gelingt übrigens, die

[1] Berl. Ber., XIX (1886), 2441.

[2] Ann., 274 (1893), 286.

[3] Berl. Ber., 20 (1887), 2417.

beiden Toluidine auch mittels ihrer verschieden schmelzenden Acetylderivate zu trennen. Über den Schmelzpunkt des 4-Chloracettoluids weichen die Angaben der Literatur sehr von einander ab. Goldschmidt und Hönig[1] haben den Körper in Form weißer Blättchen vom Schmelzpunkte 130 bis 131° gewonnen, während Claus und Stapelberg[2] dieselbe Substanz durch Chlorierung von *o*-Acettoluid, jedoch vom constanten Schmelzpunkte 140° erhielten. (Siehe auch Dr. Hugo Erdmann, Präparatenkunde [1893], S. 442, constanter Schmelzpunkt von 140°, sowie Engelbrecht, Berl. Ber., 7 [1874], S. 797 [Schmelzpunkt 139 bis 140°]).

Acetylierung.

6-Chloracettoluid wurde von Hönig[3] als bei 136° schmelzend beschrieben. Anscheinend hatte er noch Spuren von *p*-Chloracettoluid beigemengt, indem das aus ganz reinem 6-Chlor-2-Nitrotoluol gewonnene Product bei 157° schmilzt, während die aus einem Gemische der beiden isomeren Chlortoluidine erhaltene Substanz erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin einen constanten Schmelzpunkt von 157° aufwies.

Das Acetylproduct wurde durch Digerieren mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es tritt hiebei Temperaturerhöhung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich das Acetchlortoluid in fester Form ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und schließlich aus einem Gemische von Benzol und Ligroin in Form schöner, silberglänzender Nadeln erhalten wurde und einen Schmelzpunkt von 156 bis 157° zeigte. Es ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem. Zur weiteren Charakterisierung des 6-Chlortoluidins, erhalten durch Reduction reinen, bei 37° schmelzenden *o*-Chlor-o-Nitrotoluols, wurden einige bisher noch nicht beschriebene Derivate desselben dargestellt.

---

[1] Berl. Ber., 19, 2441.

[2] Ann., 274, 286.

[3] Berl. Ber., 20, 2417.

6:2-Chlortoluidinchlorhydrat:

$$\underset{6\,:\,1\,:\,2}{C_6H_3Cl\,CH_3NH_2}\,.\,HCl.$$

Behufs Darstellung desselben wurde das Chlortoluidin mit verdünnter Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, abfiltriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne, silberhelle, glänzende Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Im Capillarrohre erhitzt, zersetzt sich das Salz bei 250 bis 252° C.

Analyse.

0·3130 *g* Substanz gaben nach Carius 0·5005 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_8ClN.HCl$	Gefunden
Cl	39·79	39·49

Platindoppelsalz.

Durch Zusatz einer concentrierten Platinchloridlösung erhalten, stellt dasselbe, aus Wasser krystallisiert, schöne, goldgelbe, glänzende Tafeln vor.

Analyse.

0·2050 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0580 *g* Platin

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}Cl_2N_2PtCl_4.2\,HCl$	Gefunden
Pt	28·04	28·29

6:2-Chlortoluidinsulfat:

$$\begin{pmatrix} C_6H_3Cl\,CH_3NH_2 \\ C_6H_3Cl\,CH_3NH_2 \end{pmatrix} H_2SO_4.$$

Wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Chlortoluidin erhalten, hierauf abfiltriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Silberglänzende Kryställchen,

leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Im Capillarrohre erhitzt, schmelzen dieselben unter gleichzeitiger Zersetzung zwischen 252 bis 256° C.

Analyse.

0·3015 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1935 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2Cl_2S$	Gefunden
S	8·41	8·85

Das Nitrat wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einem kleinen Theile von Chlortoluidin, Filtrieren, Waschen, Trocknen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser dargestellt und bildet silberglänzende Blättchen.

Das Oxalat konnte durch Zusatz einer Lösung von Oxalsäure zum Chlortoluidin, Filtrieren, Waschen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhalten werden. Sehr feine, silberweiße Blättchen.

Benzoyl-6-Chlortoluidin: $C_6H_3ClCH_3NH.CO.C_6H_5$.

4 *g* Chlortoluidin wurden mit einem kleinen Überschusse von Benzoylchlorid versetzt; es schied sich sofort bei großer Temperaturzunahme das Chlorbenzoyltoluidin als fester Körper ab, welcher aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle, glänzende Nadeln lieferte. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; Schmelzpunkt 170 bis 171°.

Analyse.

0·1795 *g* Substanz gaben 0·4487 *g* Kohlensäure und 0·0781 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NOCl$	Gefunden
C	68·47	68·17
H	4·89	4·83

Oxydation von 4-Chloracettoluid mit Permanganat zu 4:2-Chloranthranilsäure.

Um die Stellung des Chlors im Chlortoluidin nachzuweisen, wurde versucht, vom Chloracettoluid zur entsprechenden Chloranthranilsäure und von dieser durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor zur bekannten 2:4-Dichlorbenzoesäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 2·5 *g* des 4-Chloracettoluids in 300 cm^3 heißem Wasser gelöst und unter Zusatz von 5·2 *g* krystallisiertem Magnesiumsulfat, sowie 7·3 *g* Kaliumpermanganat bei einer Temperatur von 80 bis 85° durch circa $2^1/_2$ Stunden oxydiert.[1] Das Magnesiumsulfat bietet den Vortheil, das im Verlaufe der Reaction bei der Verwendung von Permanganat sich bildende Alkali zu Alkalisulfat und die Reaction nicht weiter störendes, unlösliches Magnesiumoxyd umzusetzen. Hierauf wurde eingedampft und die gebildete Chloracetanthranilsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Form eines schneeweißen voluminösen Niederschlages gefällt, filtriert, getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt dieselbe bei 214°.

Die so erhaltene 4:2 Chloracet-Anthranilsäure wurde behufs Verseifung mit concentrierter Salzsäure gekocht und schließlich bis zur Trockene eingedampft, das gebildete Chlorhydrat mit heißem Wasser aufgenommen und die freie Säure mit einer Lösung von essigsaurem Natron gefällt, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet schöne hellbraune Nädelchen vom Schmelzpunkte 235 bis 236°.

Das charakteristische Kupfersalz wurde durch Erwärmen der 4:2-Chloranthranilsäure mit verdünnter Salzsäure und Zusatz von Kupfervitriollösung als ein flockiger, zeisiggrüner Niederschlag dargestellt, der nur äußerst schwer krystallisierbar ist.

Das Silbersalz wurde durch Auflösen von Chloranthranilsäure in Ätzammoniak, Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd

---

[1] Analog der Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Darstellung von Acetanthranilsäure durch Oxydation von Acet-*o*-Toluidid; D. R. P. 94629 (Friedländer, IV, 146).



und Wegdampfen des Ammoniaks dargestellt; dunkelbrauner, krystallinischer, flockiger Niederschlag, welcher behufs Entcarboxylierung, um zum entsprechenden Chloranilin zu gelangen, einer trockenen Destillation unterworfen wurde; es schied sich hiebei ein neutrales Öl ab, allein dasselbe war weder in Salzsäure löslich, noch zeigte es andere Reactionen, die dem Chloranilin zukommen. Die Chloranthranilsäure gibt mit 2-naphtol-3:6-disulfosaurem Natron (*R*-Salz) gekuppelt einen prachtvoll rothen, in Wasser schwerlöslichen Farbstoff.

Analyse.

I. 0·1399 *g* Substanz gaben 0·2505 *g* Kohlensäure und 0·0430 *g* Wasser.

II. Chlorbestimmung: 0·1790 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1490 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2NCl$	Gefunden
C	48·97	48·89
H	3·49	3·38
Cl	20·70	20·59

Diazotierung und Überführung in 2:4-Dichlorbenzoesäure.

Da der Weg durch trockene Destillation des Silbersalzes zum entsprechenden Chloranilin nicht zu dem gewünschten Ziele führte, wurde behufs Erbringung des Constitutionsnachweises 1 *g* der in der erwähnten Weise erhaltenen Chloranthranilsäure diazotiert und nach Sandmeyer mit concentrierter Salzsäure und frisch bereitetem Kupferchlorür behandelt. Die Reaction schien schon in der Kälte vor sich gegangen zu sein, was an dem heftigen Schäumen des Reactionsgemisches zu erkennen war. Hierauf wurde aufgekocht, die abgeschiedene Dichlorbenzoesäure abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Product stellt hellbraune, unzersetzt sublimierbare Nadeln vom Schmelzpunkte 155 bis 156° dar.

Esterificierung.

Die so erhaltene Dichlorbenzoesäure, welche bereits von Lellmann und Klotz[1] auf anderem Wege durch Erhitzen von 2:4-Dichlortoluol mit verdünnter Salpetersäure (auf 140°) dargestellt und beschrieben ist, wurde hierauf in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas verestert. Wäre die Säure eine *o-o*-substituierte, so durfte sie nach Victor Meyer keinen Ester geben, während sie als 2:4-Dichlorbenzoesäure normalerweise einen Ester lieferte, welcher nach dem Abdampfen des Alkohols, Extrahieren mit Äther, Schütteln der ätherischen Flüssigkeit mit Sodalösung, Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten und Abdampfen des Äthers als ein angenehm riechender Körper sich charakterisieren ließ.

Derselbe wurde sodann in verdünntem Alkohol gelöst, durch Kochen mit Kalilauge verseift und nach völligem Verjagen des Alkohols die zurückgewonnene Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne, flockig angeordnete, weiße Nädelchen vom scharfen Schmelzpunkte 158°, wie sie auch die von Lellmann und Klotz durch Erhitzen von 2:4-Dichlortoluol mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Dichlorbenzoesäure zeigt.

Oxydation von 6-Chloracettoluid mit Permanganat zu 6:2 Chloranthranilsäure.

In gleicher Weise wie das 4-Chloracettoluid wurde versucht, das 6-Chloracettoluid in die entsprechende Chloranthranilsäure überzuführen. Es wurde dabei folgendermaßen verfahren: 12 *g* reines 6-Chloracettoluid vom Schmelzpunkte 157° wurden unter Erwärmung in $1^1/_2$ *l* Wasser gelöst und bei Gegenwart von 25 *g* Magnesiumsulfat und Zusatz von 36 *g* Kaliumpermanganat unter Einhaltung einer Temperatur von 80 bis 85° unter Zuhilfenahme eines Rührwerkes oxydiert. Die entstehende 6-Chloracetanthranilsäure bildet, aus heißem Wasser krystallisiert, schöne, weiße, glänzende Nadeln vom Schmelz-

[1] Ann., 231, 316.



punkte 215°. Man verseift hierauf mit concentrierter Salzsäure. Die neue Säure ist durch besondere Leichtlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln charakterisiert. Das salzsaure Salz ist sehr leicht erhältlich und krystallisiert aus heißer Salzsäure in gut ausgebildeten, langen, weißen Nadeln, welche sich, im Capillarrohre erhitzt, bei 195° unter Salzsäureabspaltung zersetzen. Die freie Säure scheidet sich bei vorsichtigem Abstumpfen einer concentrierten Lösung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat in weißen Flocken ab. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig äußerst leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert, bildet sie feine gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkte 146 bis 147°. Bei einem Versuche zur Entcarboxylierung konnte *m*-Chloranilin erhalten werden, welches durch das von Beilstein und Kurbatow[1] beschriebene Acet-*m*-Chloranilid (weiße Nadeln, aus Ligroin krystallisiert, vom Schmelzpunkte 72° C.) identificiert wurde.

Analyse.

I. 0·1611 *g* Substanz gaben 0·2871 *g* Kohlensäure, 0·0550 *g* Wasser.

II. 0·1765 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1480 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2NCl$	Gefunden
C	48·97	48·60
H	3·49	3·79
Cl	20·70	20·76

Diazotierung zur 2 : 6 Dichlorbenzoesäure.

1 *g* der auf diese Weise erhaltenen 6 : 2 Chloranthranilsäure wurde in salzsaurer Lösung unter Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit mit frisch bereitetem Kupferchlorür behandelt, wobei die Masse heftig aufschäumt. Die entstandene Säure wurde durch Ausschütteln mit Benzol in Form gelber, durchsichtiger, rhombischer Tafeln vom Schmelzpunkte 133 bis 134°

[1] Ann., 182, 104.

erhalten und erwies sich mit der bereits durch Oxydation von 2:6-Dichlortoluol erhaltenen Dichlorbenzoesäure[1] identisch, woraus sich auch die Constitution der beschriebenen Chloranthranilsäure ergibt.

Dichlortolidin.

Bei dem Interesse, welches das Dichlortolidin für die Technik zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen (D. R. P. 81915)[2] gefunden hat, erschien im Anschlusse an die Untersuchung über Chlor-*o*-Nitrotoluol ein erneutes Studium der Darstellung dieser Base sowie der dabei mitentstehenden Producte am Platze. Als Grundlage diente hiezu das D. R. P. 82140.[3]

Alkalische Reduction von *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol.

Zu diesem Behufe wurde *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol vom Schmelzpunkte 37° nach der Vorschrift von E. Erdmann[4] mit Zinkstaub und Natronlauge reduciert. Die Reaction verläuft recht stürmisch, weshalb es nothwendig erscheint, während der Operation von Zeit zu Zeit zu kühlen. Sobald nach längerem Umschütteln keine Erwärmung des Reactionsgemisches mehr wahrnehmbar ist, wird vom Zinkat abfiltriert, dieses mit Alkohol extrahiert und der alkoholische Extract mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Die nach der Verjagung des Alkohols zurückbleibende und durch das Vorhandensein des Azokörpers rothgefärbte Flüssigkeit wird mit überschüssiger concentrierter Salzsäure in der Wärme versetzt, wobei das Chlortoluidin und Dichlortolidin als salzsaure Salze gefällt werden; man lässt erkalten und filtriert ab. Der Niederschlag wird behufs Isolierung der Chlorhydrate vom Azokörper mit heißem Wasser behandelt, wobei jene in Lösung gehen, während der Azokörper ölförmig am Boden zurückbleibt und beim Erkalten fest wird.

[1] Schultz, Ann., 187, 269 (Schmelzpunkt 126°). Claus und Stavenhagen, Ann., 269, 228 (Schmelzpunkt 132 bis 133°).

[2] Friedländer, B. IV, S. 712.

[3] Friedländer, B. IV, S. 74.

[4] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1893, 163.

o-o-Dichlorazotoluol:

$$\overset{1}{C_6}H_2\overset{6}{CH_3}\overset{2}{Cl}N = \overset{2}{N}\overset{6}{Cl}\overset{1}{CH_3}C_6H_2.$$

Dieses wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol in orangeroth gefärbten prismenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 153 bis 154° erhalten. Schwer löslich in Alkohol.

Analyse.

0·1180 *g* Substanz gaben 11·2 cm^3 bei 21° und 752 *mm* = 12·613 *mg* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2N_2$	Gefunden
N...........	10·05	10·68

Aus der Mutterlauge wurde nach längerem Stehen noch ein krystallinischer Körper, vermuthlich das Azooxyproduct gewonnen, das aber selbst nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol analysenrein nicht isoliert werden konnte.

Das die salzsauren Salze des Chlortoluidins und Dichlortolidins enthaltende Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Rückstand behufs Isolierung des Chlortoluidins vom Dichlortolidin in einem Überschusse von Natronlauge einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Chlortoluidin als farbloses Öl übergeht. Es gelang diesen Körper durch den Schmelzpunkt seines Acetylderivates (157°) als das bereits beschriebene 1 : 2 : 6 Chlortoluidin zu identificieren.

o-o-Dichlortolidin:

NH_2 — (Ring mit CH_3, Cl) — (Ring mit Cl, CH_3) — NH_2.

Der bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser gut gewaschen und unter Zusatz einiger Tropfen concentrierter Salzsäure (bis zur schwach sauren Reaction) in heißem Wasser gelöst, von den beigemengten Verunreinigungen abfiltriert. Aus dem Filtrate scheidet sich mit

überschüssiger concentrierter Salzsäure das Dichlortolidinchlorhydrat in Form weißer Nädelchen ab, aus welchen das freie im D. R. P. 82140 und 97101 bereits beschriebene Dichlortolidin, nach dem Abfiltrieren und Lösen in heißem Wasser, durch Fällen mit Ammoniak, als weiße, krystallinische Masse erhalten wurde.

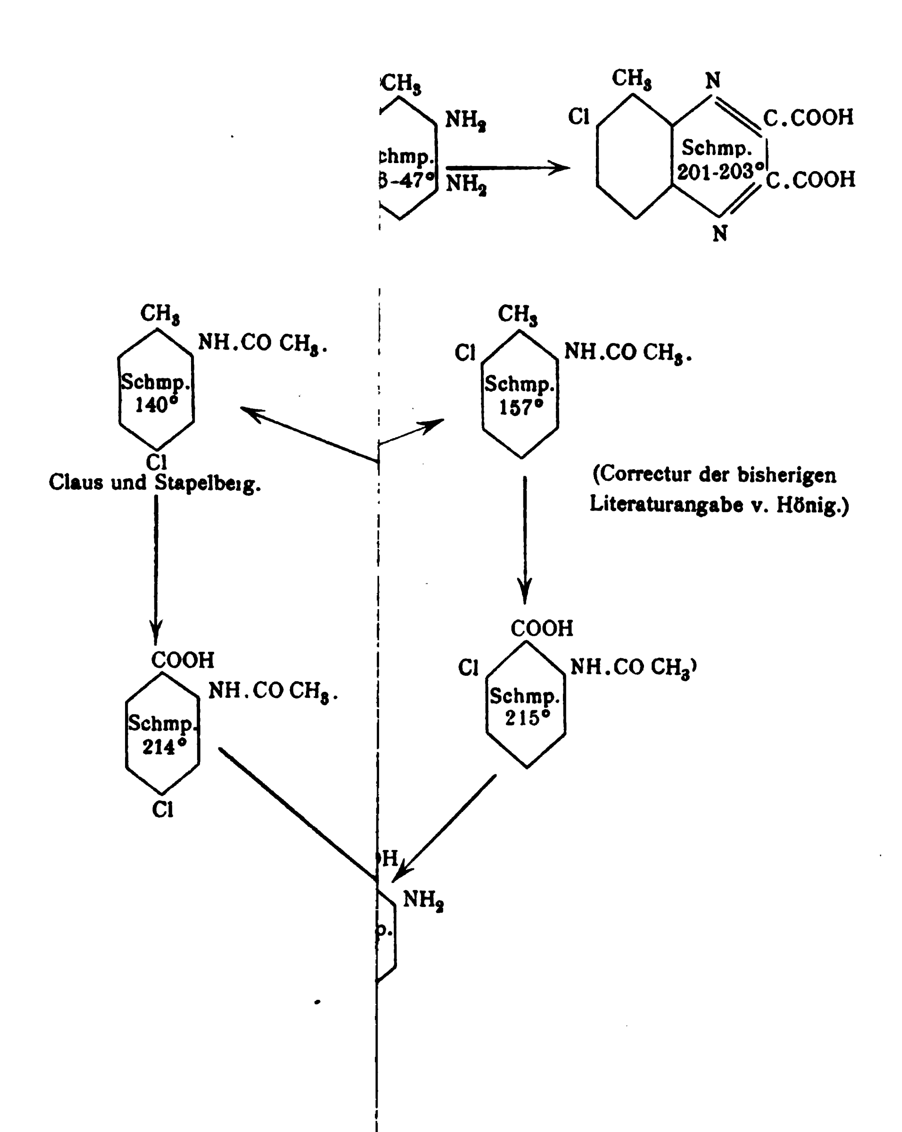
Die freie Base ist sehr unbeständig und erleidet bereits beim Trocknen an der Luft eine wesentliche Veränderung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, fällt auf Zusatz von Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert beginnt das Dichlortolidin im Capillarrohre erhitzt bei 192° zu erweichen, um bei 197° zu schmelzen.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol und, im Gegensatz zum Tolidinchlorhydrat, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Eisessig und Benzol.

Das Sulfat bildet ein weißes Krystallpulver, dessen Farbe sich bereits im trockenen Zustande an der Luft schwach bräunte. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Salz gibt mit Chlorkalk und Bromwasser einen gelbbraunen, mit Kaliumbichromat einen schmutziggrünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid erhält man eine rothviolette Farbenreaction. Der aus dem beschriebenen diazotierten Dichlortolidinchlorhydrat durch Copulation mit Naphtionsäure erhaltene, schöne, baumwollziehende, gelbrothe Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und wird mit Salzsäure blauviolett.

Im experimentellen Theile der vorliegenden Arbeit hatte ich mich der Unterstützung des Herrn Isidor Pollak zu erfreuen, dem ich an dieser Stelle besten Dank sage.

'ivate.



CH3
NH2
chmp.
3-47°
NH2
CH3
N
Cl
C.COOH
Schmp.
201-203°
C.COOH
N
CH3
NH.CO CH3.
Schmp.
140°
Cl
Claus und Stapelberg.
CH3
Cl
NH.CO CH3.
Schmp.
157°
(Correctur der bisherigen
Literaturangabe v. Hönig.)
COOH
NH.CO CH3.
Schmp.
214°
Cl
COOH
Cl
NH.CO CH3)
Schmp.
215°
H
NH2

Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper

von

F. Kaufler und **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Die anscheinende Verschiedenheit des Verhaltens der Silbersalze gegenüber jenem der Alkalisalze der salpetrigen Säure und des Cyanwasserstoffes in Bezug auf die Reaction mit Halogenmethyl und Äthyl hatte ursprünglich zu der Ansicht geführt, dass den Silbersalzen eine andere Constitution zukommt als den Alkalisalzen, so dass sogar eine gewisse Tendenz des Silbers angenommen wurde, an den Stickstoff zu treten.

Bei diesen Betrachtungen wurde aber außeracht gelassen, dass die Reaction zwischen Silbersalzen und Halogenalkylen entweder mit Ausschluss eines jeden Lösungsmittels oder unter Anwendung von solchen Lösungsmitteln vorgenommen wurde, in denen eine Ionisation des angewendeten Salzes ausgeschlossen ist. Bei dem Umsatze von Halogenalkyl mit Cyankali oder Alkalinitrit kommt hingegen Wasser oder verdünnter Alkohol als Lösungsmittel in Anwendung, also Flüssigkeiten, in welchen die Salze wenigstens zum Theile in ihre Ionen dissociiert sind. Nimmt man nun an, dass im ersten Falle die Reaction zwischen undissociierten Silbersalzmolecülen und Jodalkyl, im zweiten Falle hingegen zwischen den Ionen des Salzes und dem Halogenalkyl erfolgt, so gestattet schon diese Annahme allein eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Silber- und der Alkalisalze. Im ersten Falle liegt eine Anlagerungsreaction vor, indem sich das Jodalkyl an den Stickstoff des betreffenden Silbersalzes ähnlich wie an tertiäre Amine

anlagert, wobei der dreiwertige Stickstoff in den fünfwertigen übergeht. Diese Ammoniumverbindungen spalten dann beim Erhitzen Halogensilber ab und geben natürlich jenes Product, welches das Alkyl an den Stickstoff gebunden enthält.

$$AgCN + CH_3J = AgCN\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown J} = AgJ + CN-CH_3$$

$$Ag-O-N=O + CH_3J = Ag-O-\underset{J\;\;CH_3}{\overset{}{N}}=O = AgJ + CH_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}.$$

Im Gegensatze hiezu verläuft die Ionenreaction:

$$\overset{+}{K}\;\overset{-}{CN} + CH_3J = \overset{+}{K}\overset{-}{J} + CH_3CN$$

$$\overset{+}{K}\overset{-}{ONO} + CH_3J = \overset{+}{K}\overset{-}{J} + CH_3-O-N=O.$$

Hiebei wird keineswegs behauptet, dass nicht auch das Salz Ag—O—N=O unter directem Ersatze von Silber gegen Alkyl reagieren könne, wie dies z. B. bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Silberacetat der Fall ist.

Ob die eine oder die andere Reaction vorwiegt, hängt offenbar von der Leichtigkeit der Anlagerung ab, und daher überwiegt, wie durch die Erfahrung bestätigt wird, bei höheren Radicalen die Substitution gegenüber der Addition.

Der principielle Unterschied der Ionenreaction und jener ohne dissociierendes Lösungsmittel beruht vielmehr darauf, dass bei einer Ionenreaction keine Anlagerung erfolgt.

Wenn diese Auffassung richtig ist und der Unterschied zwischen Alkali- und Silbersalz im vorliegenden Falle nur auf der Dissociation beruht, so war es zur Unterstützung dieser Annahme wünschenswert, darzuthun, dass die Alkalisalze unter jenen Bedingungen, bei denen ein erheblicher Theil undissociiert ist, ebenso reagieren wie die Silbersalze. Es war daher nothwendig, ein Reagens in Anwendung zu bringen, welches bei möglichst niederer Temperatur auf die Cyanide, beziehungsweise Nitrite einwirkt. Ein solches Reagens steht uns im Dimethylsulfat zugebote. Wie wir uns überzeugt haben, wirkt dasselbe schon unter 0° sehr heftig auf die concentrierten

wässerigen Lösungen des Kaliumcyanides und Kaliumnitrites ein. Es entstehen hiebei, wie vorauszusehen ist, die Einwirkungsproducte auf den ionisierten Antheil des Cyankalis und des Nitrites, das Cyanmethyl, beziehungsweise der Salpetrigsäuremethylester; gleichzeitig aber wird hiebei in erheblicher Menge Carbylamin, respective Nitromethan gebildet.

Es entsteht zwar auch beim Erhitzen von Cyankali mit Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali Carbylamin, jedoch nur in sehr untergeordneter Menge. Linnemann[1] hat die Menge des entstehenden Carbylamins bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Cyankali zu bestimmen versucht. Er erhielt bei der Behandlung des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Basen, welches hauptsächlich aus secundärem und tertiärem Amin bestand. Aber selbst angenommen, dass ein Drittel dieses Gemisches Äthylamin war, so würde dies kaum 2 bis 3 % Carbylamin — gerechnet auf das gebildete Propionitril — entsprechen. Es ist also ersichtlich, dass die Anwendung des Dimethylsulfates in der Kälte, die hohe Concentration der angewendeten Lösungen und vor allem die große Reactionsfähigkeit dieses Methylierungsmittels die Steigerung der Ausbeute an Carbylamin bedingen. Bezüglich der salpetrigen Säure ist bisher die Bildung von Nitromethan aus Jodmethyl und Kaliumnitrit überhaupt nicht beobachtet worden.

Im nachstehenden seien unsere Versuche in Kürze mitgetheilt.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumcyanid.

Bei gewöhnlicher Temperatur konnte eine Reaction von Dimethylsulfat auf festes Cyankali nicht wahrgenommen werden. Mit einer gesättigten wässerigen Lösung des Cyanids hingegen tritt beim Schütteln selbst unter 0° eine sehr heftige Reaction ein, so dass das Eintragen des Dimethylsulfates in kleinen Partien erfolgen muss und Eiskühlung nothwendig ist. Das ausgeschiedene Öl wurde abgehoben, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet

[1] Ann., 148, 252.

und fractioniert. Der zwischen 55 und 60° übergehende Antheil besaß den charakteristischen Geruch des Isonitrils (Siedepunkt des reinen Isonitrils 59°), während der Rest bis 80° übergieng, somit aus Acetonitril bestand. Die Ausbeute an Isonitril betrug etwa 25% des Reactionsproductes.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumnitrit.

In ganz analoger Weise wurde die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumnitrit studiert. Das Kaliumnitrit kam in concentrierter wässeriger Lösung in Anwendung. Das getrocknete Reactionsproduct wurde der Destillation unterworfen und gieng von 100 bis 105° über (Siedepunkt des Nitromethans 101°). Die Menge des erhaltenen Nitromethans betrug, bezogen auf das angewendete Dimethylsulfat, 25% der Theorie; das gebildete Methylnitrit (Siedepunkt —12°) hatte sich während der Operation verflüchtigt.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob sich nicht die rhodanwasserstoffsauren Salze ähnlich verhalten. Zunächst wurde eine gesättigte Rhodankaliumlösung mit Dimethylsulfat geschüttelt. Auch hier trat die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur prompt ein, so dass sorgfältig gekühlt werden musste. In dem sich abscheidenden Reactionsproducte, welches nach dem Trocknen um 128° übergieng, war kein Senföl vorhanden, und es war somit nur Rhodanmethyl entstanden. Die Quantität des so erhaltenen Rhodanmethyls entsprach der theoretisch zu erwartenden Menge. Dieses auffallende Ausbleiben des anderen Isomeren zeigt, dass das Rhodankali bezüglich der Einwirkung des Dimethylsulfates sich wesentlich verschieden von den Alkalisalzen des Cyanwasserstoffs erweist. Nach diesem Ergebnisse war vorauszusehen, dass auch das Silberrhodanid gegen Jodalkyl sich ebenso wie das Kalisalz gegen Dimethylsulfat verhalten werde, was auch der Versuch vollständig bestätigt hat.

Jodmethyl wirkt auf Rhodansilber sehr träge ein; selbst nach zweitägigem Kochen von Rhodansilber mit Jodmethyl, dem etwas Äther zugesetzt war, war noch ein beträchtlicher

Theil nicht in Reaction getreten. Bei der Aufarbeitung des Reactionsproductes konnten wir neben unverändertem Jodmethyl ausschließlich Methylrhodanid nachweisen.

Die Rhodansalze reagieren somit in allen Fällen nach der Formel $N\equiv C—S—Me$. Vielleicht ist dieses Verhalten durch die Annahme zu erklären, dass sich bei Einwirkung von Jodalkyl auf das Rhodansalz das Jodalkyl an den Schwefel anlagert und sich nachträglich Metalljodid abspaltet. Diese Annahme wird durch die Thatsache gestützt, dass eine Reihe von Schwefelverbindungen die Fähigkeit besitzen, Jodalkyl zu addiren; z. B. gibt Dimethylsulfid mit Jodmethyl das Trimethylsulfinjodid.

Die beiden Reactionsschemata,

$$N\equiv C{-}S{-}Ag + CH_3J = N\equiv C{-}\underset{CH_3\ \ J}{\overset{}{S}}{-}Ag = AgJ + N\equiv C{-}S\ CH_3$$

und

$$N\equiv C—\bar{S}—\overset{+}{K} + CH_3J = \overset{+}{K}\bar{J} + N\equiv C—S—CH_3$$

(Addition oder Substitution), lassen somit das gleiche Reactionsproduct voraussehen, was durch die Versuchsresultate vollständig bestätigt wurde.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abtheilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. V. HEFT.

JAHRGANG 1901. — MAI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 5. Heftes Mai 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XI. Sitzung vom 9. Mai 1901: Übersicht 419

Hildesheimer A., Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Äthoxybenzaldehyd 421

Roesler J., Condensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd 429

Lederer A., Über Einwirkung von Baryumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde 438

Jolles A., Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper 447

XII. Sitzung vom 17. Mai 1901: Übersicht 469

Bamberger M. und *Praetorius A.*, Autoxydationsproducte des Anthragallols. (I. Mittheilung) 471

Rosinger H., Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds . 474

XIII. Sitzung vom 23. Mai 1901: Übersicht 490

Hönigschmid O., Über Tetrahydrobiphenylenoxyd 492

Meyer H., Über Esterbildung bei Pyridinpolycarbonsäuren . . . 508

Herzig J. und *Wengraf P.*, Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate 518

Tscherne R., Über Condensationen des Isonicotinsäureesters . . 532

Brezina E., Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons 544

Goldschmiedt G. und *Krczmař H.*, Über die Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd 555

Biltz H. und *Preuner G.*, Übes die Molekelgröße und Gasdichte des Schwefels. (Mit 6 Textfiguren) 567

Preis des ganzen Heftes: 2 K 80 h = 2 Mk. 80 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. II. b, Heft I (Jänner 1901).

Der Vorsitzende, Präsident E. Sueß, verliest eine Zuschrift des Curatoriums der kaiserlichen Akademie, worin mitgetheilt wird, dass Seine kaiserl. und königl. Hoheit, der Durchlauchtigste Herr Erzherzog Curator, bei der diesjährigen feierlichen Sitzung erscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen wird.

Die Marine-Section des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums übersendet eine für die Berichte der Commission für oceanographische Forschungen bestimmte Abhandlung von k. und k. Linienschiffs-Lieutenant Herrn C. Arbesser v. Rastburg: »Geodätische Arbeiten«. (Expedition S. M. Schiff »Pola« in das Rothe Meer, südliche Hälfte, September 1897 bis März 1898.)

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung von Herrn Prof. G. Jäger: »Über das elektrische Feld eines ellipsoidischen Leiters« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von den Herren Prof. H. Biltz und G. Prenner in Kiel: »Über die Molekelgröße und Dampfdichte des Schwefels«.

Ferner überreicht derselbe zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Condensation von Isobutyraldehyd mit *p*-Oxybenzaldehyd«, von Herrn A. Hildesheimer;

II. »Condensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd«, von Herrn J. Roesler.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albert I, Prince Souverain de Monaco, Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht. Fascicule XVII, XVIII. Imprimerie de Monaco, 1900. 4°.

— Notes de Géographie biologique marine. Berlin, 1900. 8°.

Council of the Fridtjof Nansen Fund for the Advancement of Science, The Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific Results edited by F. Nansen. Volume II. London, 1901. 4°.

Universität in Aberdeen, Aberdeen University Studies. I. Alumni of King's College.. II. Record of Old Aberdeen III. Place Names of W. Aberdeen. Aberdeen, Groß-8°.

Wislicenus J., Sir Edward Frankland. 8°.

Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Äthoxybenzaldehyd

von

Arnold Hildesheimer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1901.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben versuchte ich, im Anschlusse an eine Reihe im hiesigen Laboratorium durchgeführter Arbeiten Isobutyraldehyd [1] mit *p*-Oxybenzaldehyd zu condensieren.

I. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit Pottaschelösung.

Zur Durchführung des Versuches wurde das Gemisch äquimolecularer Mengen der Aldehyde solange mit Alkohol versetzt, bis aller *p*-Oxybenzaldehyd gelöst war, hierauf ein etwa ebenso großes Volumen mäßig concentrierter Pottaschelösung langsam zugefügt; dabei trat keine Erwärmung ein.

Nach 48 Stunden kräftigen Schüttelns schied sich über der Pottaschelösung eine ölige Schicht ab, vermischt mit weißen Krystallen, die aus ausgeschiedenem Kaliumcarbonat bestanden. Bei weiterem viertägigen Stehen trat keine wesentliche Veränderung ein.

Da zu fürchten war, dass ein eventuell entstandenes Aldol beim Abdestillieren des Alkohols sich zersetzen werde, wurde

[1] Diesen Aldehyd stellte ich nach der von Fossek angegebenen Weise (Monatshefte für Chemie, 1883, S. 660) dar und reinigte ihn durch die Darstellung der polymerisierten Verbindung.

zur Trennung von diesem reichlich Wasser zugesetzt und nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure das Reactionsproduct mit Äther erschöpft. Nachdem von dem mit Natriumsulfat getrockneten Auszuge der Äther abgedunstet worden war, hinterblieb ein Rückstand, der sich als *p*-Oxybenzaldehyd mit etwas Flüssigkeit (wahrscheinlich Isobutyraldol) durchtränkt erwies.

Es war also nicht gelungen, eine Aldolcondensation zu erzielen, eine Reaction, welche die *o*-Verbindung[1] eingegangen war.

II. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit alkoholischem Kali.

Da zu erwarten war, dass sich zunächst die Kaliumverbindung des *p*-Oxybenzaldehydes bilden werde, wurden bei den Condensationen zu 1 Molecül *p*-Oxybenzaldehyd und 2 Molecülen Isobutyraldehyd 2 Molecüle alkoholisches Kali verwendet.

Zum Gemische der Aldehyde (Isobutyraldehyd 11·8 *g*, *p*-Oxybenzaldehyd 10 *g*) wurde die berechnete Menge von sechsprocentiger alkoholischer Kalilösung zugefügt; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit schwach. Nach 18stündigem Stehen hatte sich das Reactionsproduct ein wenig gebräunt. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert (ätherischer Auszug *A*); dann wurde angesäuert und wieder ausgeäthert *(B)*. *A* wurde mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein Rückstand, aus dem durch wiederholte Behandlung mit Alkohol *p*-Oxybenzaldehyd isoliert werden konnte. In *B* wurde Isobuttersäure durch Darstellung des Silbersalzes nachgewiesen.

0·2822 *g* Substanz gaben 0·1554 *g* metallisches Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·06	55·38

[1] Herzog und Kruh (Monatshefte für Chemie, 1900, S. 867).

Es war also auch hier die erwartete Condensation nicht eingetreten. Die geringe Menge des Rückstandes erlaubte keine Untersuchung, doch dürfte die Reaction höchstwahrscheinlich wie bei den entsprechenden Versuchen mit *o*-Oxybenzaldehyd verlaufen sein und folgender Gleichung entsprechen:

1. $KOH + C_6H_4(OH)CHO = C_6H_4(OK)CHO + H_2O$

2. $KOH + 3CH(CH_3)_2CHO =$
$= CH(CH_3)_2CHOHC(CH_3)_2CH_2OH + CH(CH_3)_2COOK.$

Da nun vermuthlich der Phenolcharakter des *p*-Oxybenzaldehydes den erwarteten Verlauf der Reaction verhindert hatte, wurden die Versuche mit äthyliertem *p*-Oxybenzaldehyd[1] durchgeführt.

III. Condensation von *p*-Äthoxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd mit Pottaschelösung.

Zum Gemische äquimolecularer Mengen der Aldehyde wurde ein gleiches Volum concentrierter Pottaschelösung zugefügt, ohne dass merkliche Erwärmung eintrat. Nach 8 Tage lang fortgesetztem Schütteln war eine deutliche Volumcontraction des früher öligen Aldehydgemisches eingetreten, und über der Pottaschelösung schied sich als teigartige Schicht das Reactionsproduct ab. Für den Eintritt der Reaction scheint die Temperatur von etwa 15° am günstigsten zu sein. Bereits Sommertemperatur wirkt sehr hemmend.

[1] Darstellung des *p*-Äthoxybenzaldehydes. 1 Molecül des Aldehydes wurde mit 1 Molecül sechsprocentiger alkoholischer Kalilösung (in geringem Überschusse) versetzt und unter allmählichem Zusatze von Jodäthyl (1 Molecül und geringer Überschuss) am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction, d. i. 24 Stunden erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, ohne dass dabei Dunkelfärbung eintrat. Nach reichlichem Wasserzusatz wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Vom getrockneten Auszuge wurde der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein hellbraun gefärbter, dickflüssiger Körper, der nach mehrmaliger Destillation im Vacuum als farbloses Öl erhalten wurde und bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt 139 bis 140° zeigte. Mit Eis abgekühlt, erstarrte die Substanz zu einem flockigen Krystallbrei vom Schmelzpunkte 13 bis 14°. Bei längerem Stehen färbte sich das Öl dunkel. (Vergl. v. Kostanecki und Schneider, Berl. Ber., XXIX, S. 1892.)

Das Reactionsproduct wurde in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug sorgfältig mit Wasser gewaschen, hierauf mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther abgedunstet war, hinterblieb ein dickflüssiges, zähes Öl, das hellgelb gefärbt war. Bei einem Versuche, zur Reinigung eine Destillation im Vacuum durchzuführen, wurden die Componenten zurückerhalten; die Substanz scheint sich schon oberhalb 100° zu zersetzen. Destilliert man aber das nach der gleich zu beschreibenden Weise rein erhaltene, krystallisierte Product, so geht, allerdings unter Zersetzung, der größte Theil bei 252 bis 254° (20 *mm* Druck) über; das Destillat bildet ein dickflüssiges gelbes Öl, welches nicht wieder zum Erstarren gebracht werden kann.

Nach einigen Tagen Stehens im Vacuum begannen sich im rohen Aldol Krystalle auszuscheiden. Indessen schritt die Krystallisation so überaus langsam fort, dass nach dieser Methode größere Mengen der Substanz nicht erhalten werden konnten. Es gelang aber nach verschiedenen Versuchen, direct durch wiederholte Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wassers ein rein weißes, flockig krystallinisches Product zu erhalten. Dasselbe zeigt den Schmelzpunkt 66 bis 67°. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Versucht man nach gewöhnlicher Weise umzukrystallisieren, so bleibt nach Abdunsten des Lösungsmittels ein öliger Rückstand, der aber in Alkohol gelöst durch Ausfällen mit Wasser wiederum krystallinisch erhalten werden konnte. Ammoniakalische Silberlösung wird reduciert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1608 *g* Substanz gaben 0·4150 *g* CO_2 und 0·1225 *g* H_2O.
II. 0·2256 *g* Substanz gaben 0·5825 *g* CO_2 und 0·1687 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$
	I	II	
C	70·38	70·42	70·27
H	8·46	8·31	8·11
O	—	—	21·62
			100%

Es liegt also offenbar das erwartete Aldol vor, das der Constitution $C_6H_4(OC_2H_5)CHOHC(CH_3)_2CHO$ entspricht.

Zum Constitutionsnachweise wurde versucht, das Oxim darzustellen.

Oximversuch.

Zu 5 *g* Aldol, in wässerigem Alkohol gelöst, wurden die berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda ($^1/_2$ Molecül) zugefügt; vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert. Nachdem eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht worden war, wurde 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand gab keine Stickstoffreaction und erwies sich durch die Analyse als unverändertes Aldol.

Acetylierungsversuch.

Um eventuell einen Nachweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Aldol zu liefern, wurde versucht, das Acetat darzustellen; doch konnte es nach der gewöhnlichen Methode (Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat) nicht erhalten werden.

Reductionsversuche.

a) Mit Aluminiumamalgam.

7 *g* Aldol wurden in wässerig alkoholischer Lösung mit dem Fünffachen der berechneten Menge von Aluminiumamalgam versetzt, das nach Liebens Vorschrift hergestellt worden war. Nach zehn Tagen war das Reductionsmittel aufgebraucht. Die ausgeschiedene Thonerde wurde an der Pumpe abfiltriert und sorgfältig mit Alkohol nachgewaschen; nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, blieb ein Rückstand, der sich als unverändertes Aldol erwies.

Es war also möglicherweise ein zu mildes Reductionsmittel gewählt worden. Daher wurde ein zweiter Versuch

b) mit Natriumamalgam

angestellt. 6 *g* Aldol wurden in etwa 85procentigem Alkohol gelöst, dazu allmählich $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam (das

Dreifache der berechneten Menge) zugegeben. Das sich bildende Natriumhydroxyd wurde möglichst sorgfältig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach 24 Stunden war die Einwirkung beendet.

Nachdem vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltriert worden war, wurde der Alkohol abdestilliert. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, aus dem durch fractionierte Krystallisation (vergl. S. 500) das zunächst flüssig bleibende Aldol vom festen Reductionsproducte getrennt werden konnte.

Entsprach die Constitution des Aldols der Erwartung, so musste durch die Reduction ein Glycol erhalten worden sein, dem die Formel zukommt:

$$C_6H_4(OC_2H_5)(1)CHOHC(CH_3)_2CH_2OH\ (4).$$

Das Product ist leicht löslich in heißem, minder leicht in kaltem Alkohol, Äther, schwer in Wasser. Es zeigt den Schmelzpunkt von 75° und den Siedepunkt 220 bis 222° (bei 24 *mm* Druck).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1983 *g* Substanz gab 0·5081 *g* CO_2 und 0·1608 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
C	69·88	69·65
H	9·01	8·92
O	—	21·43
		100%

Zum selben Glycol musste man nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre gemacht wurden, gelangen bei der

IV. Condensation von *p*-Äthoxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali.

Zur Darstellung wurde zum Aldehydgemisch (1 Molecül *p*-Äthoxybenzaldehyd, 2 Molecüle Isobutyraldehyd) die berechnete Menge von 6procentigem alkoholischen Kali allmählich

eingetragen. Dabei trat Erwärmung bis 40° ein. Das Reactionsproduct wurde 12 Stunden stehen gelassen, hierauf der Alkohol abdestilliert und nach genauem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure ausgeäthert (wässeriger Rückstand *A*). Nachdem der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert. Aus dem anfangs öligen, schwach braun gefärbten Rückstand krystallisierte nach einigen Minuten Stehens Glycol aus.

Aus *A* wurde nach Ansäuern Isobuttersäure durch Ausäthern erhalten. Sie wurde durch das Silbersalz erkannt.

0·3121 *g* Substanz gaben 0·1714 *g* metallisches Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag	54·91	55·38

Das Glycol wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wassers als reinweißes krystallinisches Product erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2377 *g* Substanz ergaben 0·6082 *g* CO_2 und 0·1949 *g* H_2O.

II. 0·1803 *g* Substanz ergaben 0·4609 *g* CO_2 und 0·1459 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
C	69·83	69·71	69·65
H	9·11	8·99	8·92
O			21·43
			100%

Darstellung des Diacetates.

Zum Nachweise, dass ein zweiwertiger Alkohol vorlag, wurde das Diacetat nach der gewöhnlichen Methode dargestellt. 2 *g* Glycol wurden mit 2 *g* frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 *g* rectificiertem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde

am Rückflusskühler erhitzt. Sobald das Gemisch abgekühlt war, wurde es in kaltes Wasser gegossen, dann zur annähernden Neutralisation Soda zugesetzt. Nach einiger Zeit erstarrte die anfangs ölige Masse zu einem schmutziggelben Krystallbrei. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurden farblose, prächtig ausgebildete, tafelförmige Krystalle erhalten. Schmelzpunkt 70°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3064 *g* Substanz gaben 0·7417 *g* CO_2 und 0·2159 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C	66·00	66·23
H	7·83	7·79
O	—	25·98
		100%

Es erübrigt mir noch, mit Dank der wohlwollenden Liebenswürdigkeit und reichlichen Anregung zu gedenken, die mir Herr Hofrath Lieben zutheil werden ließ. Ebenso fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. C. Pomeranz auch hier für mannigfache wertvolle Rathschläge herzlichst zu danken.

Condensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd

von

Julius Roesler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1901.)

In den Monatsheften, Bd. 21, S. 205 ff., wird von Franke eine Darstellungsmethode des α-Oxyisobutyraldehyds angegeben, nach welcher derselbe fast glatt in größerer Menge gewonnen werden kann. Ebenda S. 1122 ff. finden sich noch weitere Angaben von demselben Autor bezüglich sowohl besserer Ausbeuten beim Arbeiten in größeren Quantitäten, als auch des Verhaltens des α-Oxyisobutyraldehyds gegen Natronlauge. Es bot also hiernach keine Schwierigkeit, denselben in beliebiger Menge zu gewinnen. Was die bei vorliegender Condensation zu verwendenden condensierenden Agentien betrifft, so war wohl von dem vielfach gebrauchten alkoholischen Kali mit Rücksicht auf die leichte Verharzung des Acetaldehyds durch letzteres von vorneherein abzusehen. Es blieb also fürs erste als Condensationsmittel nur Pottasche übrig. Um zum Glycerin aus den beiden Aldehyden zu gelangen, musste der Weg über das Aldol durch Reduction eingeschlagen werden.

Das Aldol.

Äquimoleculare Mengen der beiden Aldehyde, und zwar der Oxyisobutyraldehyd in wässeriger Lösung, so wie er durch Titration des Bromisobutyraldehyds mir circa dreifach Normal-Kalilauge erhalten wurde, wurden in der Kälte mit 10 cm^3 einer kalt gesättigten Pottaschelösung versetzt und die hiebei resul-

tierende homogene Lösung unter wiederholtem Durchschütteln sich selbst überlassen. Auch die geringste Spur etwa überschüssiger Kalilauge wurde noch vor Vermischen der beiden Aldehyde durch Einleiten von Kohlensäure gebunden. Nach einigen Tagen beginnt die gelb gewordene Flüssigkeit ein obenauf schwimmendes Öl abzuscheiden, das sich langsam vermehrt. Nach drei Wochen wurde dasselbe schließlich mit Äther ausgezogen, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann der Vacuumdestillation unterworfen. Diese ergab bei einem Drucke von 19 *mm* eine Fraction bei 50 bis 60°, eine zweite zwischen 90 und 110°, worauf bald Zersetzung eintrat und der weitaus größte Theil des Öles als schwarze, harzige Masse im Kolben verblieb. Die erste Fraction, unter gewöhnlichem Drucke im Kohlensäurestrome destilliert, gieng zum größten Theile bei 126 bis 130° über und lag infolge der Fähigkeit, Brom zu addieren, die Vermuthung nahe, es liege der durch Wasserabspaltung aus dem Aldol resultierende ungesättigte Aldehyd vor. Doch identificierte die Elementaranalyse diesen Körper als durch Spuren von Crotonaldehyd verunreinigten, nicht in Reaction getretenen oder auch durch wieder erfolgte Spaltung entstandenen Oxyisobutyraldehyd. Die zweite Fraction ergab schließlich nach weiterer zweimaliger Rectification bei einem Drucke von 16 *mm* ein Destillat zwischen 125 und 127° C. Eine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·1450 *g* Substanz gaben 0·2990 *g* Kohlensäure und 0·1201 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$	Berechnet für C_4H_6O
C........	56·25	54·54	68·57
H.......	9·27	9·11	8·57

Es schien also der dem Aldol noch anhaftende Crotonaldehyd durch Destillation nicht beseitigt werden zu können. Es wurde daher die zähflüssige Substanz ins Vacuum über H_2SO_4 gestellt, um sie eventuell zum Krystallisieren zu bringen. Wirklich begann die Masse nach mehrtägigem Stehen langsam

zu erstarren, und lieferten nun die sorgfältigst auf einer Thonplatte abgepressten, nochmals im Vacuum getrockneten Krystalle bei der Elementaranalyse genau für das Aldol stimmende Zahlen.

0·1500 *g* Substanz gaben 0·2989 *g* Kohlensäure und 0·1217 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C	54·36	54·54
H	9·08	9·11

Hiernach stellt das Aldol einen weißen krystallinischen Körper dar, der unscharf bei 70° schmilzt. Derselbe ist von angenehm obstartigem Geruche und bitterem, kühlenden Geschmacke.

Da nun der Oxyisobutyraldehyd dem erwarteten Aldol isomer ist, konnte aus obigen Analysenresultaten noch nicht mit voller Sicherheit auf das Aldol geschlossen werden. Es war ja die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich der Oxyisobutyraldehyd während der verschiedenen Operationen polymerisierte und mir nun als solcher in dem krystallinischen Körper vorlag. Es bedurfte also weiterer Daten, um das Aldol zu constatieren. Nehmen wir an, dass die Paraldehydformel von Kekulé und Zinke auch auf den α-Oxyisobutyraldehyd übertragbar ist, so müsste demselben infolge Mangels einer freien Aldehydgruppe die Fähigkeit abgehen, alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reducieren, welche Reaction ja auch der entsprechende polymere Isobutyraldehyd nicht gibt. Reductionsversuche mit vorliegendem Körper führten aber zu einem schönen Silberspiegel, wobei nach den sonstigen Eigenschaften des polymeren Oxyisobutyraldehyds wohl kaum anzunehmen ist, dass der Körper im Momente des Eintragens in die Silberlösung eine Spaltung erfahren habe. Mehr sollte allerdings ein Destillationsversuch unter gewöhnlichem Drucke sagen. Hiebei wurde nicht, wie für den polymeren Oxyisobutyraldehyd zu erwarten war, der monomere gewonnen, vielmehr lieferte der Körper unter Wasserabspaltung ein bei 120° C.

übergehendes, wasserhelles Destillat, das sich durch einen Bromadditionsversuch als ungesättigte Verbindung erwies und wohl zum Theile den obenerwähnten ungesättigten Aldehyd darstellt.

Schließlich sollten noch zwei nach Bleier und Kohn[1] ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen zweifellos erhärten, dass gesuchtes Aldol vorlag:

Es gaben:

I. 0·0233 *g* Substanz, im Dampfe des Anilins bei einem Drucke von 14 *mm* vergast, eine Druckerhöhung von 15 *mm*.

II. 0·0242 *g* Substanz unter den gleichen Bedingungen eine solche von 15·5 *mm*.

Die Constante des Apparates wurde als Mittel von zwei Bestimmungen mit $c = 83 \cdot 4$ bestimmt.

Hiernach:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
	I	II	
m........	129·5	130·2	132

Da die oben ausgeführte Darstellungsweise des Aldols keine quantitative Ausbeute liefert, indem ziemlich viel nicht in Reaction getretener oder vielleicht auch wieder abgespaltener Oxyisobutyraldehyd zurückgewonnen wird, wurde späterhin einerseits in stärkerer Concentration gearbeitet, anderseits aber auch, um die großen Verluste beim Destillieren — ich hatte dabei eine nur circa dreiprocentige Ausbeute — zu vermeiden, von jeder weiteren Reinigung des Aldols abgesehen und das Reactionsproduct als solches zu allen weiteren Versuchen verwendet. An Stelle der früher verwendeten dreifach Normal-Kalilauge wurde mit circa sechsfach Normallauge titriert und dem Aldehydgemenge die dem Gewichte nach gleiche Menge fester Pottasche unter guter Kühlung zugesetzt. Die Reaction verlief unter diesen Bedingungen viel rascher, indem schon nach einigen Tagen das Aldol als zähflüssige Masse obenauf

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, 505, 909.

schwamm, während zugleich auch ein Destillationsversuch einen geringeren Verlauf zeigte.

Diacetat des Aldols.

10 *g* Aldol wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenem Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler im ganz gelindem Sieden erhalten. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet, liefert bei der Destillation im Vacuum von 14 *mm* ein bei 134° C. ziemlich constant übergehendes Destillat, das bei nochmaliger Rectification ein bei 16 *mm* Druck und 140° C. übergehendes, dickflüssiges, wasserhelles Öl darstellte, das nur noch geringen Stich ins Gelbliche zeigte. Zwei vorgenommene Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·1789 *g* Substanz gaben 0·3573 *g* Kohlensäure und 0·1253 *g* Wasser.
II. 0·1885 *g* Substanz gaben 0·3755 *g* Kohlensäure und 0·1302 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$
	I	II	
C	54·48	54·34	55·55
H	7·84	7·73	7·47

Selbst nach nochmaliger Destillation gelang es nicht, bessere Analysenresultate zu erhalten. Es ist wohl anzunehmen, dass etwas Wasser oder auch nicht in Reaction getretenes Aldol dem Producte als Verunreinigung beigemengt war.

Dass aber die Reaction wirklich im Sinne der Gleichung

$$(CH_3)_2COH.CHOH.CH_2.CHO+O\langle{}^{OC_2H_3}_{OC_2H_3} =$$
$$= (CH_3)_2C(O.OC_2H_3).CH(O.OC_2H_3).CH_2CHO+H_2O$$

vor sich gegangen ist, sollte noch durch eine Acetyl- und Moleculargewichtsbestimmung erwiesen werden.

Die Acetylbestimmung nach Wenzel[1] lieferte folgende Zahlen:

0·1864 *g* Substanz verbrauchten nach der Verseifung 17·6 *cm*³ KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$
Ac	40·6	39·81

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn gaben:

I. 0·0512 *g* Substanz, im Dampfe des Anilins bei einem Drucke von 16 *mm* vergast, eine Druckerhöhung von 18·5 *mm*.

II. 0·0579 *g* Substanz unter den gleichen Bedingungen eine solche von 20·5 *mm*.

Hiernach bei $c = 77 \cdot 8$:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$
	I	II	
m	215	220	216

Oximierung.

10 *g* Aldol wurden mit der anderthalbfachen der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Soda in weingeistig wässeriger Lösung vereinigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch einige Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Ein Versuch, selbes zu destillieren, gelang nicht. Nachdem sich auch nach langem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde das Öl, das charakteristischen Oximgeruch besaß, als solches der Elementaranalyse unterzogen.

[1] Monatshefte für Chemie, 1897; 659.

I. 0·1218 *g* Substanz gaben 0·2222 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

II. 0·1601 *g* Substanz gaben nach Dumas bei $t = 17°$ C. und $B = 740$ *mm*, $v = 14·5$ *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{13}O_3N$
	I	II	
C	49·72	—	48·99
H	8·82	—	8·84
N	—	10·23	9·52

Versuche, aus dem Oxim mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Nitril zu erhalten, um durch Verseifung desselben zu der dem Aldol entsprechenden Dioxysäure zu gelangen, schlugen fehl; es war nicht möglich, die Reactionsproducte rein zu bekommen.

Reduction des Aldols.

30 *g* Aldol wurden mit der sechsfachen Menge des auf 2 H berechneten Aluminiumamalgams in stark verdünnter weingeistig-wässeriger Lösung versetzt. Die Reduction gieng rasch vor sich. Nach Absaugen von der Thonerde und Nachwaschen derselben mit heißem Alkohol wurde das Filtrat im Vacuum bei nicht zu hoher Temperatur eingeengt, zuletzt das sich nunmehr ausscheidende Öl bei 100° im guten Vacuum von den letzten Spuren Wasser befreit. Es wurde nun versucht, das in absolutem Alkohol aufgenommene, äußerst zähflüssige Reactionsproduct, das in all seinen sonstigen Eigenschaften ein vom Aldol völlig verschiedenes Verhalten zeigte, durch Stehen im Vacuum über H_2SO_4 zum Krystallisieren zu bringen. Bei einem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destillieren, trat bei 200° Zersetzung ein. Aber selbst nach tagelangem Stehen zeigte sich keine Neigung zum Krystallisieren. Nach der Reactionsgleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>COH.CHOH.CH_2CHO+2H =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>COH.CHOH.CH_2CH_2OH$$

war ein primär-secundär-tertiäres Hexylglycerin zu erwarten. Um dasselbe zu identificieren, versuchte ich, seine Acetylverbindung darzustellen. Hiebei gieng ich sowohl nach der oben ausgeführten Methode vor, als auch nach der von Grönewald[1] angegebenen. In beiden Fällen erhielt ich dasselbe Reactionsproduct. Bei der Destillation im Vacuum von 16 *mm* lieferte dasselbe eine Fraction zwischen 162 und 164° C. Die höher aufgefangene Fraction (168 bis 175°) zeigte nicht mehr den angenehmen esterartigen Geruch, sondern schien schon stark mit Zersetzungsproducten verunreinigt. Die erste Fraction ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1411 *g* Substanz gaben 0·2888 *g* Kohlensäure und 0·0997 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$
C	55·83	55·05
H	7·90	8·25

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel verbrauchten:

I. 0·2062 *g* Substanz nach der Verseifung 18 cm^3 KOH.
II. 0·2422 *g* Substanz 21·5 cm^3 KOH.

In 100 Theilen:

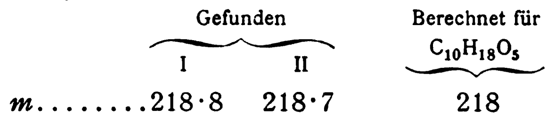
	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$
	I	II	
Ac	37·54	38·17	39·45

Das Moleculargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn bestimmt. Es gaben:

I. 0·0811 *g* Substanz, im Anilindampfe vergast ($c = 84·16$), 23·5 *mm* Druckerhöhung.
II. 0·0834 *g* Substanz, im Naphtalindampfe vergast ($c = 90·48$), 34·5 *mm* Druckerhöhung.

[1] Archiv Pharm., 228.

Hiernach:



	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$
	I	II	
m........	218·8	218·7	218

Es war also scheinbar nur gelungen, zwei Acetylgruppen, in das Glycerin einzuführen. Doch wäre es wohl bei dem immerhin merkwürdigen Verhalten eines Glycerins verfrüht, jetzt schon mit Bestimmtheit behaupten zu wollen, dass wirklich das demselben entsprechende Diacetat vorlag.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, auf dessen Anrathen vorliegende Arbeit in Angriff genommen wurde, sowie dem Herrn Adjuncten Dr. C. Pomeranz für vielfachen Rath auf das innigste danke.

Über Einwirkung von Baryumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde

von

Anton Lederer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Das Verhalten der Fettaldehyde gegenüber verschiedenen condensierenden Agentien ist namentlich im hiesigen Laboratorium seit einer Reihe von Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen[1] geworden. Anschließend an diese Arbeiten sind auch die in den folgenden Blättern beschriebenen Condensationsversuche ausgeführt.

Condensationsversuche mit Baryumhydroxyd.

Acetaldehyd,[2] wie auch Crotonaldehyd, reagieren unter lebhafter Erwärmung mit concentrierten wässerigen Lösungen von Baryumhydroxyd. Indessen ermöglichte die in beiden Fällen erfolgte starke Verharzung nicht die Isolierung einheitlicher Producte.

Glatt hingegen verlief die Einwirkung des Baryumhydrats auf den Isobutyraldehyd. Hier konnte der bemerkenswerte Fall der Umwandlung des Aldehydes in Säure und Aldol festgestellt werden:

---

[1] Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 1880, 818, 840; ebenda, 1883, 10, 531; ebenda, 1886, 53. Fossek, Monatshefte für Chemie, 1881. 614; 1882, 622; 1883, 660, 663; 1884, 119. Fossek und Swoboda, Monatshefte für Chemie, 1890, 383. Lieben und Schüler, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901.

[2] Tollens erhielt bei der Einwirkung von Baryumhydroxydlösung auf Acetaldehyd das Baryumsalz des sogenannten Aldehydgummis. Ber., 17, 660.

$$4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CHO+Ba(OH)_2 =$$

$$= 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2OH+\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CHCOO\Big]_2Ba.$$

Bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen war die Bildung von Alkohol und Säure eine nahezu quantitativ nach dieser Gleichung verlaufende Reaction: 25 *g* acetonfreien Isobutyraldehyds wurden mit 15 *g* Baryumhydroxyd (d. i. ungefähr auf 4 Molecüle Aldehyd 1 Molecül Barythydrat) und 30 *g* Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und 14 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Einschmelzröhre zeigte sich, dass die obere Schichte, die ursprünglich aus Isobutyraldehyd bestand, nunmehr kaum Aldehydgeruch aufwies; desgleichen war die untere Schichte, die ursprünglich die Baryumhydroxydlösung enthielt, verändert, wie man aus der jetzt nur ganz schwach alkalischen Reaction dieser wässerigen Lösung vermuthen konnte. Der gesammte Röhreninhalt wurde der Destillation im Wasserdampfstrome unterzogen, solange noch riechende Destillate erhalten wurden. Die vereinigten Destillate wurden mit Pottasche gesättigt, die aufschwimmende Schichte abgehoben, über festem Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich fractioniert. Ohne einen nennenswerten Vorlauf destillierte die Hauptmenge von 107 bis 109°.

Schon dieser Siedepunkt, wie auch der Geruch, bewiesen zweifellos, dass reiner Isobutyralkohol vorliegt. Desgleichen bestätigte dies die nach der Methode Bleier-Kohn ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung.

0·0235 *g* Substanz lieferten, im Dampfe des siedenden Toluols vergast, eine Druckerhöhung von 289 *mm* Paraffinöl (Constante für Toluol = 907). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Berechnet für $C_4H_{10}O$
m........73·7	47

Der nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Rückstand, der das Baryumslz der entstandenen Säure ent-

halten musste, wurde mit Phosphorsäure stark angesäuert, wobei eine ölige Säure zur Abscheidung kam, die ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernung des Äthers resultierende Rückstand gieng bei der Fractionierung von 155 bis 156° über. Zum Zwecke der vollständigen Identificierung wurde die Säure durch Kochen mit Silbercarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction in ihr Silbersalz verwandelt. Aus der vom überschüssigen Silbercarbonat heiß filtrierten Lösung fiel beim Erkalten ein rein weißes, gut krystallisiertes Silbersalz aus, das vacuumtrocken zur Analyse gelangte.

I. 0·3375 *g* Silbersalz ließen 0·18675 *g* Silber.
II. 0·3525 *g* Silbersalz ließen 0·1950 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	55·33	55·31	55·38

Diese Bestimmungen beweisen gleichfalls, dass die Säure Isobuttersäure ist.

Die gleichzeitige Bildung von Alkohol und Säure aus 2 Molecülen Aldehyd bei Einwirkung von Alkali als quantitativ verlaufende Reaction ist bisher nur bei jenen Aldehyden beobachtet worden, die an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom (α-Kohlenstoffatom) kein Wasserstoffatom enthalten. Hierher gehören also Aldehyde cyclischer Verbindungen, bei denen ein Kernwasserstoffatom durch die Aldehydgruppe ersetzt ist (z. B. der Benzaldehyd — Reaction von Cannizaro —, Furfurol), ferner der α-Oxyisobutyraldehyd, wie erst jüngst Franke,[1] und der 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd, wie neuerdings Wessely[2] gezeigt hat. Auch das Oxymethylen liefert nach den Angaben von Tollens[3] bei Einwirkung von Magnesia Ameisensäure und Methylalkohol. Doch ist zu bemerken, dass

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1900, 1122.
[2] Monatshefte für Chemie, 1901, 66.
[3] Berl. Ber., 16, 919.

das Verhalten des Formaldehyds bei Condensationsvorgängen überhaupt ein anomales ist.

Es muss demnach im Lichte dieser Auffassung besonders auffällig und bemerkenswert erscheinen, dass der Isobutyraldehyd, wie wohl er am α-Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom enthält, und daher auch im Sinne der Regel von Lieben und Zeisel glatt zu Isobutyraldol condensierbar ist, gerade durch Erhitzen mit Barythydrat quantitativ in Isobutylalkohol und Isobuttersäure überführt werden kann.[1]

Auf das Valeral wirkte Ätzbaryt nur condensierend ein.

Reines Valeral wurde mit Barythydrat (auf 4 Molecüle Valeral 1 Molecül Baryumhydroxyd) und Wasser (nahezu die gleiche Gewichtsmenge wie das Baryumhydroxyd) in ein Rohr eingeschmolzen und 10 Stunden auf 130° erhitzt. Hiebei hatte sich die ursprüngliche Aldehydschichte gelb gefärbt und einen durchdringenden, stechenden Geruch angenommen. Hingegen war das Baryumhydroxyd anscheinend zum größten Theile unverändert geblieben, wie man aus der stark alkalischen Reaction der wässerigen Lösung schließen konnte. Der gesammte Röhreninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert, bis alles Öl übergangen war. Durch Ausschütteln mit Äther wurde es dem Destillate entzogen. Bei der nach Entfernung des Äthers im CO_2-Strome vorgenommenen Fractionierung destillierte die Hauptmenge von 186 bis 189° (uncorr.).

---

[1] Anmerkung. Die Beobachtung Herrn Lederer's steht in vollkommener Übereinstimmung mit der kürzlich von mir ausgesprochenen Ansicht (Monatshefte für Chemie, 1901, S. 308), dass die Spaltbarkeit in Säure und Alkohol eigentlich allen Aldehyden zukommt, dass sie aber nicht immer beobachtet werden kann, weil in vielen Fällen andere Reactionen sich rascher vollziehen. Ich habe hinzugefügt: »Wenn es gelingt, die Aldolbildung hintanzuhalten, so scheint es mir durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch bei Aldehyden, die nicht zur III. Gruppe gehören, eine Spaltung in Säure und Alkohol sich erzielen lassen wird«.

Dieser Fall ist hier eingetreten. Durch das Erhitzen auf 150° wird die Aldolbildung verhindert und wird entstandenes Isobutyraldol in Aldehyd zurückverwandelt. Der Isobutyraldehyd unter dem Einflusse von Baryumhydroxyd erleidet die Spaltung in Isobutyralkohol und Isobuttersäure, wobei als erstes Condensationsproduct vorübergehend der isobuttersaure Isobutylester entstehen dürfte. Ad. Lieben.



Der Siedepunkt, die Bromadditionsfähigkeit und der Geruch ließen keinen Zweifel obwalten, dass die Substanz das von L. Kohn[1] studierte ungesättigte Condensationsproduct des Valerals (α-Isopropyl-β-Isobutylacroleïn) repräsentiert. Auch die Moleculargewichtsbestimmung bewies dies.

0·0420 *g* Substanz bewirkten, im evacuierten, mit siedendem Toluol geheizten Raume vergast, eine Druckerhöhung von 250 *mm* Paraffinöl (Constante = 907).

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

		Berechnet für $C_{10}H_{18}O$
m	152·3	154

Die nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Lösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert, und die geringe Menge der abgeschiedenen öligen Säure mit Äther aufgenommen. Nach Entfernung desselben blieb ein vermuthlich aus Isovaleriansäure bestehender Rückstand, der sich infolge seiner geringen Menge allerdings jeder weiteren Untersuchung entzog.

Einwirkung von metallischem Natrium[2] auf Isobutyraldehyd und auf Valeral.

In acetonfreien Isobutyraldehyd, der sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befand, wurde Natrium in linsengroßen Stücken in nicht zu rascher Folge eingetragen, indem mit dem Zusatze eines neuen Natriumstückchens so lange gewartet wurde, bis alles eingebrachte Metall aufgebraucht war.

Die Reaction wird auch unter diesen Versuchsbedingungen allmählig eine ziemlich heftige, so dass äußere Kühlung sich zweckmäßig erwies. Nach einiger Zeit beginnt die Einwirkung sich zu mäßigen; die Flüssigkeit trübt sich und nimmt eine ölige Consistenz an. Schließlich bleibt das eingetragene Natrium

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, 126 u. f.

[2] Freer, Ann., 293, 327. Church, Ann., 128, 295. Beckmann und Paul, Ann., 266, 25.

unangegriffen. Nun wurde Äther zugesetzt, die ätherische Lösung mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen und hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das vom Äther befreite Product lieferte, im Vacuum destilliert, nach einem kaum nennenswerten Vorlauf, der den Geruch nach Isobutylalkohol[1] zeigte, eine bei 17 *mm* von 135 bis 137° siedende Hauptfraction.

Die Elementaranalysen ergaben die Zahlen:

I. 0·170 *g* Substanz lieferten 0·41375 *g* CO_2 und 0·1745 *g* H_2O.

I. 0·232 *g* Substanz lieferten 0·5650 *g* CO_2 und 0·2370 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$
	I.	II.	
C	66·37	66·41	66·66
H	11·40	11·11	11·11

Die Ergebnisse der Elementaranalysen, der Siedepunkt und die anderen Eigenschaften der Substanz deuteten auf ihre Identität mit dem von Brauchbar und L. Kohn[2] untersuchten Octoglycolisobutyrat hin.

Um dies nun in unzweifelhafter Weise darzuthun, war die Verseifung zu Glycol und Isobuttersäure erforderlich.

Demnach wurden 8 *g* der Substanz mit überschüssigem alkoholischen Kali eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade in mäßigem Sieden erhalten. Dann wurde durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur Lösung des Kaliumcarbonates versetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde im Vacuum destilliert. Unter einem Drucke von 22 *mm* gieng constant von 144 bis 145° ein zähes, wasserklares Liquidum über, das in der Vorlage zu einem compacten Krystallkuchen erstarrte, der, abgepresst und aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 51 bis 52° zeigte.

---

[1] Im vorliegenden Falle verdankt der Isobutyralkohol vermuthlich seine Entstehung der reducierenden Wirkung des metallischen Natriums auf Isobutyraldehyd in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit.

[2] Monatshefte für Chemie, 1898, 16 u. f.

Auch die Elementaranalyse führte zu Zahlen, die mit den für das Fossek'sche Glycol berechneten stimmten.

0·225 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5475 *g* CO_2 und 0·2455 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C..........	65·96	65·75
H..........	12·12	12·32

Die vom Glycol durch Ausäthern befreite, stark alkalische Flüssigkeit wurde mit mäßig concentrierter Schwefelsäure angesäuert, und die frei gemachte Säure mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Äthers wurde sie mit überschüssigem Calciumcarbonat und Wasser unter Rückfluss bis zum Verschwinden der sauren Reaction gekocht. Die heiß vom kohlensauren Kalk abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten ein krystallinisches Calciumsalz ab, das durch die Analyse als Calciumisobutyrat erkannt wurde.

0·21375 *g* des im Toluolbade scharf getrockneten Salzes lieferten, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·05625 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca.........	18·79	18·69

Die Bildung des Isobuttersäureesters des Octoglycols erscheint leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass durch die geringe Menge der dem Aldehyd stets anhaftenden Feuchtigkeit aus dem Natrium zunächst Natriumhydroxyd gebildet wird, das zunächst Aldolcondensation und dann weiterhin die Estercondensation einzuleiten imstande sein müsste.

$$2\;\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CHO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\begin{array}{l} C.CHO \\ | \\ CHOH.CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CHOH.CH<^{CH_3}_{CH_3}}{\overset{}{C\,CHO}} + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CHOH.CH<^{CH_3}_{CH_3}}{CCH_2.O.CO.CH<^{CH_3}_{CH_3}}$$

Thatsächlich haben denn auch Franke und L. Kohn[1] durch Einwirkung geringer Mengen von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd diesen Ester erhalten.

Es war somit jetzt zum Zwecke der Bestätigung der Richtigkeit dieser Auffassung über die Einwirkung des metallischen Natriums auf den Isobutyraldehyd zu zeigen, dass wirklich jene geringen Mengen von Natriumhydroxyd glatte Estercondensation bewirken können.

Nun hatte sich aus meinen Versuchen ergeben, dass durchschnittlich auf 35 *g* Isobutyraldehyd ungefähr 0·7 *g* Natrium verbraucht werden; diese Menge Natrium entspricht 1·21 *g* Natriumhydroxyd. Demgemäß wurden 35 *g* Isobutyraldehyd mit 1·21 *g* gepulvertem Natriumhydroxyd, das, um die Heftigkeit der Reaction zu mäßigen, in mehreren Antheilen eingetragen wurde, geschüttelt. Dabei konnte genau der gleiche Verlauf der Einwirkung wie bei der Anwendung von metallischem Natrium constatiert werden. Das Reactionsproduct wurde mit Äther verdünnt, die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Alkali befreit und dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers gieng das Product unter einem Drucke von 16 bis 17 *mm* constant von 130 bis 133° über.

Die Analyse ergab:

0·2625 *g* Substanz lieferten 0·640 *g* CO_2 und 0·26575 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$
C	66·50	66·66
H	11·25	11·11

---

[1] Monatshefte für Chemie, 19, S. 361.

Es ist somit auch hier in glatter Reaction das Octoglycolisobutyrat entstanden. Hingegen zeigte der Vorlauf von der Vacuumdestillation des mit Natriumhydroxyd dargestellten Esters nicht den Geruch nach Isobutylalkohol, wie aus der Abwesenheit eines reducierenden Agens erklärlich erscheint. Wohl aber konnte bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd Polymerisation einer geringen Aldehydmenge beobachtet werden.

Schließlich erwähne ich noch, dass die Einwirkung des metallischen Natriums auf den Isovaleraldehyd ganz in der gleichen Weise verlief wie beim Isobutyraldehyd. Ich erhielt hiebei im Gegensatze zu Borodine,[1] der einen complexen Reactionsverlauf beschreibt, in glatter Reaction das von L. Kohn[2] beschriebene Polymere des Valerals, das nach bisher unveröffentlichten, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen die Constitution des Isovaleriansäureesters (Siedepunkt 150° bei 16 *mm* Druck) des entsprechenden Glycols besitzt. Die Bildung dieses Körpers ist deshalb bemerkenswert, weil daraus hervorgeht, dass das Valeraldol, trotzdem es besondere Tendenz[3] zur Wasserabspaltung zeigt, doch mit einem Molecül Valeral unter gewissen Bedingungen Estercondensation einzugehen imstande ist, wie dies auch bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd erfolgt.

Zum Schlusse dieser Ausführungen erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und die vielen, wertvollen Rathschläge, die er mir im Verlaufe meiner Arbeiten zukommen ließ, meinen ergebensten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

[1] J. pr. Ch., 93, 413 (1865). Jahresbericht, 1864, 338. Berl. Ber., 5, 481.

[2] Monatshefte für Chemie, 1896, 146 u. f.

[3] Monatshefte für Chemie, 1897.

Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper

von

Docent Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Die wesentlichsten Spaltungsproducte des Eiweißes, deren Isolierung bis jetzt gelungen ist, waren: Amidosäuren (Glycocoll, Leucin, Monoamidovaleriansäure, Asparaginsäure und Glutaminsäure), aromatische Körper (Tyrosin, Indol, Skatol), Kohlehydrate, ein wenig erforschter schwefelhaltiger Complex und endlich die in jüngster Zeit aufgefundenen Hexonbasen (Lysin, Arginin, Histidin), welche in jedem Molecüle mehrere Amidogruppen enthalten. Die Reagentien, unter deren Einwirkung die Spaltungen vorgenommen wurden, waren im wesentlichen Säuren, Basen, Zinnchlorür und Salzsäure und Permanganat in alkalischer Lösung. Nach den Erfahrungen, die ich bei den Purinkörpern[1] gemacht habe, glaubte ich im Permanganat in schwefelsaurer Lösung ein Reagens zu haben, welches auch hier die Aussicht auf eine leicht zu verfolgende und glatte Spaltung bietet, und hiedurch wurde ich veranlasst, die verschiedenen Eiweißkörper analog zu behandeln. Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass gewisse Körper, wie Harnstoff, Mono- und Diamidosäuren unter den angegebenen Bedingungen nicht weiter verändert werden, was gegenüber den alkalischen Spaltungen, bei denen der Harnstoff zu Ammoniak zerfällt und auch Diamidosäuren nicht unangegriffen bleiben, ein wesentlicher Vortheil ist. Außerdem ermöglicht das Verschwinden der Permanganatlösung bei der Oxydation eine

---

[1] Über eine quantitative Reaction bei den Ureïden und Purinderivaten, von Adolf Jolles. Ber. der deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 1246 und 2120.

Fixierung des Endpunktes, wodurch die gleichmäßige Spaltung gesichert ist, sofern man sich an gleichbleibende Concentration und Temperatur hält.

Verfahren.

Nach erfolgter Oxydation wird alkalisch gemacht und folgendermaßen verfahren:

I. Der Stickstoff wird durch Bromlauge frei gemacht und gemessen.

II. Der Harnstoff wird als oxalsaurer Harnstoff bestimmt.

III. Der Rückstand der volumetrischen Stickstoffbestimmung (I) wird mit Phosphorwolframsäure gefällt und im Niederschlage der Stickstoff bestimmt.

IV. Im Filtrate von III wird der Stickstoff bestimmt.

Eintheilung der Spaltungsproducte des Eiweißes mit Bezug auf das angewendete Verfahren.

I. Die volumetrische Bestimmung ergibt nur den Stickstoff aus Ammoniak und Harnstoff.

II. Nachdem hier nur der Harnstoff bestimmt wird, so lässt sich aus der Differenz von I und II das bei der Differenz eventuell auftretende Ammoniak bestimmen.

III. In der Phosphorwolframsäurelösung können bei dem angegebenen Verfahren, wie ich mich durch einschlägige Versuche überzeugt habe, auftreten: Methylamin, Diamidosäuren und Glycocoll.[1]

IV. Im Filtrate des Phosphorwolframsäure-Niederschlages findet sich bei einzelnen Eiweißkörpern ebenfalls ein Stickstoffgehalt. Welchen Verbindungen dieser Stickstoffgehalt zuzuschreiben ist, ist derzeit noch unentschieden. Man könnte hier beispielsweise an unvollständig ausgefällte Monoamidosäuren denken. Den Stickstoff dieser Verbindungen werde ich kurzweg Filtratstickstoff nennen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der auftretende Harnstoff nicht als Spaltungsproduct der Hexonbasen

---

[1] Notiz über Glycocoll, von Adolf Jolles. Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XXXI, S. 389.

Arginin, Histidin, Lysin etc.) aufzufassen ist, nachdem dieselben beim Kochen mit Permanganat in saurer Lösung unter den von mir angegebenen Bedingungen keinen Harnstoff liefern. Wenn einzelne Forscher aus Hexanbasen, wie Arginin, Lysatin und Lysatinin, durch Sieden mit Barytwasser Harnstoff erhalten haben und diese Erscheinung auf den Organismus derart übertragen, dass sie eine rein hydrolytische Bildung des Harnstoffes aus dem Eiweiß, also ohne Oxydation annehmen, so erscheint diese Folgerung unzulässig, weil die Hexanbasen in den Eiweißkörpern in relativ geringen Mengen vorhanden sind und der Stickstoff der Hexanbasen nur zum Theile in Harnstoff umgewandelt wird, z. B. beim Arginin im Maximum die Hälfte.

Außerdem zeigen die Eigenschaft der Harnstoffbildung durch Barytlauge nur jene Hexonbasen, welche den Harnstoff- oder Guanidinrest bereits enthalten, somit nur ein Theil der Hexanbasen.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Resultate Hoffmeisters,[1] der aus Eiweißkörpern durch Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff erhalten hat, von den hier angeführten principiell verschieden sind, indem bei der Hoffmeister'schen Versuchsanordnung nicht klargestellt ist, ob der Stickstoff des Harnstoffes aus den Eiweißkörpern oder dem im Überschusse vorhandenen Ammoniak stammt.

Ich habe den Phosphorwolframsäure-Niederschlag einer qualitativen Prüfung auf die Anwesenheit von Hexonbasen unterzogen. Der Phosphorwolframsäure-Niederschlag entspricht dem Stickstoffgehalte an Arginin, Lysin und Histidin und sonstigen durch Phosphorwolframsäure fällbaren Spaltungsproducten außer Harnstoff und Ammoniak. Dies gilt nur unter dem Vorbehalte, dass die Fällung mit Phosphorwolframsäure thatsächlich quantitativ erfolgt, was nach den bisherigen Resultaten zu erwarten ist. Im gegentheiligen Falle würde noch ein Theil dieser stickstoffhaltigen Körper im Filtrate sich vorfinden.

[1] Archiv für experim. Pathologie und Pharmakologie, Bd. XXXVII, S. 426.

Experimenteller Theil.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf krystallisiertes Eieralbumin, krystallisiertes Serumalbumin, krystallisiertes Serumglobulin (aus Pferdeblut), krystallisiertes Oxyhämoglobin (Pferd), Caseïn, Fibrin, Antipepton, Vitellin aus Eigelb, Vitellin aus Pflanzen.

Krystallisiertes Eieralbumin.

Die Darstellung des krystallisierten Eieralbumins geschah nach Hofmeister.[1]

0·3642 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·05455 *g* Stickstoff, entsprechend 14·98% Stickstoff. Zur Oxydation verwendete Menge 0·5030 *g*, das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Bestimmung.

100 cm^3 der Lösung = 0·1006 *g* der Substanz lieferten 10·7 cm^3 Stickstoff bei 24° und 748 *mm* *B* = 11·7807 *mg* Stickstoff = 11·71% Stickstoff.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·2012 *g* Substanz lieferten 0·0875 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung ergab 0·0237 *g* Stickstoff, entsprechend 11·8% Stickstoff.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

200 cm^3 der Lösung wurden nach vorschriftsmäßiger Entfernung des Harnstoffes durch Bromlauge und Austreibung des überschüssigen Broms durch Kochen mit Salzsäure mit Phosphorwolframsäure-Lösung gefällt. Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·2012 *g* Substanz gab 0·0068 *g* Stickstoff, entsprechend 3·12% Stickstoff.

[1] Fr. Hofmeister, Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. XIV und XVI.

4. Zur genauen Identificierung des durch Oxydation aus dem Eieralbumin gewonnenen Harnstoffes wurden wiederholt geringe Mengen des reinen Präparates nach obigem Verfahren oxydiert, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werte:

a) 0·2184 *g* Substanz lieferten 0·1852 *g* CO_2 und 0·0964 *g* H_2O $(CON_2H_4)_2$ $C_2O_4H_2$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2 . C_2O_4H_2$	Gefunden
C	22·86	23·12
H........	4·76	4·90

b) Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0·0875 *g* Substanz gaben 0·0237 *g* Stickstoff.

Berechnet Stickstoff 26·66%, gefunden Stickstoff 27·08%.

c) In 0·1501 *g* Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert (1 cm^3 $KMnO_4$ = 0·002257 *g* $C_2H_2O_4$). Verbraucht wurden 28·6 cm^3 $KMnO_4$-Lösung = 0·0645 *g* $C_2H_2O_4$.

Berechnet $C_2H_4O_2$ 42·86%, gefunden 42·97%.

Es wurden in allen Fällen geringe Mengen der in Untersuchung gezogenen Substanzen oxydiert, der Harnstoff durch Schütteln mit Bromlauge vollkommen entfernt, das überschüssige Brom durch Kochen mit Salzsäure ausgetrieben, die durch Phosphorwolframsäure hervorgerufenen Niederschläge gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Der auf diese Weise gewonnene Phosphorwolframsäure-Niederschlag des Eieralbumins wurde mit Ätzbaryt gekocht, Kohlensäure eingeleitet, heiß filtriert und mit Quecksilberchlorid im Überschusse bis zur sauren Reaction versetzt. Es resultierte ein geringer Niederschlag. Derselbe wurde in Wasser suspendiert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtriert und eingedampft. In den in geringer Menge gewonnenen Krystallen von Histidinchlorid wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0·068 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·0471 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_3O_2HCl+H_2O$	Gefunden
Cl	16·90	17·9

Die Versuche nach Kossel und Hedin, Arginin als Silberdoppelsalz zu fällen, blieben resultatlos. Es wurde daher von neuem mit Phosphorwolframsäure gefällt, gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure abgeschieden, die jetzt freie Basenlösung stark eingeengt und alkoholische Pikrinsäurelösung zugesetzt. Nach einigem Stehen fallen feine Krystallnadeln aus, die später derberen Charakter annehmen. Die Krystalle wurden nach mehreren Tagen mit heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wurden die Krystalle mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt; es bildet sich das Chlorhydrat der Basen, Pikrinsäure größtentheils in dem Äther. Die wässerige Lösung wurde abgedampft, mit Methylalkohol aufgenommen, filtriert wieder aufgenommen, stark eingeengt und mit concentrierter Platinchloridlösung und Alkohol versetzt. Nur Lysin fällt als Platinat. Es resultierten rothgelbe Prismen, welche mit einem als Vergleichsobject benützten Lysinplatinchloridpräparate nahezu gleichen Schmelzpunkt zeigten. Die Krystalle wurden bei circa 120° getrocknet und der Platingehalt bestimmt.

0·0644 *g* Substanz ergaben 0·0227 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2 . 2HCl . PtCl_4$	Gefunden
Pt........	35·05	35·25

Die Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages mit Millon'schem Reagens ergibt ein negatives Resultat, was für die Abwesenheit der tyrosinbildenden Gruppe spricht.

Krystallisiertes Serumglobulin (aus Pferdeblut).

0·2648 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·0422 *g* Stickstoff, entsprechend 15·94%. Zur Oxydation verwendete Menge 0·5028 *g*, das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

50 *cm*³ der Lösung = 0·05028 *g* Substanz lieferten 5·40 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 748 *mm* B = 6·0637 *mg* Stickstoff = 12·06% Stickstoff.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl.

200 *cm*³ der Lösung = 0·20112 *g* Substanz lieferten 0·0899 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·02413 *g* Stickstoff, entsprechend 12·00% Stickstoff.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 *cm*³ der Lösung = 0·20112 *g* Substanz lieferte 0·00790 *g* Stickstoff, entsprechend 3·93% Stickstoff.

4. Identificierung des durch Oxydation aus dem Serumglobulin gewonnenen Harnstoffes.

Zu diesem Zwecke wurden wiederholt Mengen von circa 0·5 *g* Serumglobulin oxydiert, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und einer Analyse unterzogen.

a) 0·1982 *g* Substanz lieferten 0·1679 *g* CO_2 und 0 0877 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2\ C_2O_4H_2$	Gefunden
C	22·86	23·10
H	4·76	4·91

b) Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0·0899 *g* Substanz lieferten 0·02413 *g* Stickstoff.
Berechnet Stickstoff 16·66%, gefunden 26·84%.

Nach dem bereits beim Eieralbumin beschriebenen Verfahren konnte in dem in größeren Mengen gesammelten Phosphorwolframsäure-Niederschlage Arginin, Histidin und

Lysin qualitativ nachgewiesen werden. Bezüglich der Identificierung des Arginins habe ich das in Form des Nitrats erhaltene Arginin, welches sich nach dem Ergebnisse der Analyse als unrein erwiesen hat, in einer zweiten Probe in das Argininkupfernitrat übergeführt. Die Krystalle schmelzen bei circa 114°; der Schmelzpunkt eines reinen Argininkupfernitrates liegt nach Schulze bei 112 bis 113°. Die Kupferbestimmung des über Chlorcalcium getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0·0781 *g* Substanz ergaben 0·01071 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 . Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$	Gefunden
Cu	10·77	11·04

Krystallisiertes Serumalbumin.

0·2546 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·04084 *g* Stickstoff, entsprechend 16·04% Stickstoff.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·5108 *g*; das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·05108 *g* Substanz lieferten 5·84 cm^3 N bei 18° C. und 750 *mm B* = 6·645 *mg* N = 13·01% N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·20432 *g* Substanz lieferten 0·0556 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·0265 *g* N, entsprechend 12·97% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·20432 *g* Substanz lieferte 0·00649 *g* N = 3·18% N.

4. Identificierung des durch Oxydation aus dem Serumalbumin gewonnenen Harnstoffes.

Geringe Mengen von Serumalbumin wurden wiederholt in oxalsauren Harnstoff übergeführt, die Niederschläge gesammelt, im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet und ein aliquoter Theil der Verbrennungsanalyse unterworfen.

0·2016 *g* gaben 0·1716 *g* CO_2 und 0·0896 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2.C_2O_4H_2$	Gefunden
C........	22·86	23·23
H........	4·76	4·95

Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages auf Hexonbasen.

Nach dem bereits beim Eieralbumin ausführlich beschriebenen Verfahren konnte Histidin in Form von Histidinchloridkrystallen abgeschieden werden.

0·071 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·0490 *g* AgCl.

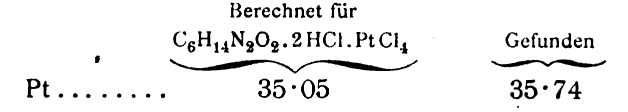
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_3O_2.HCl+H_2O$	Gefunden
Cl	16·90	17·7

Arginin konnte als Silberdoppelsalz nur in vereinzelten Krystallen erhalten werden, so dass eine nähere Identificierung nicht möglich war. Lysin wurde als Platinat gefällt. Die Krystalle wurden bei circa 120° C. getrocknet und der Platingehalt bestimmt.

0·0598 *g* Substanz ergaben 0·0213 *g* Pt.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt........	35·05	35·74

Krystallisiertes Oxyhämoglobin (vom Pferde).

0·1423 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·02406 *g* N, entsprechend 16·91%.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·4911 *g*; das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·4911 *g* Substanz lieferten 6·60 cm^3 N bei 18° und 758 *mm B* = 7·582 *mg* N = 15·44%.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·19644 *g* Substanz lieferten 0·0532 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·03931 *g* N, entsprechend 15·43% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·19644 *g* Substanz lieferte 0·00295 *g* N = 1·5% N.

4. Identificierung des durch Oxydation aus dem Oxyhämoglobin gewonnenen Harnstoffes.

0·1784 *g* gaben 0·1511 *g* CO_2 und 0·0787 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2C_2O_4H_2$	Gefunden
C	22·86	23·11
H	4·76	4·90

Caseïn (Merck).

Bereitet nach Hammersten.[1]

0·2863 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·0438 *g* N, entsprechend 15·3% N.

[1] O. Hammersten, Verhandlungen der königl. schwedischen Akademie der Wissenschaften. Upsala, 1877.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·4866 *g*, das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·04866 *g* Substanz lieferten 4·74 cm^3 N bei 18° C. und 758 *mm* *B* = 5·4499 *mg* N = 11·20% N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

250 cm^3 der Lösung = 0·2433 *g* Substanz lieferten 0·1006 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·0270 *g* N, entsprechend 11·12% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·19464 *g* Substanz lieferte 0·0061 *g* N, entsprechend 3·12% N.

4. Identificierung des durch Oxydation aus dem Caseïn gewonnenen Harnstoffes.

Die Analyse des aus einer Reihe von Versuchen gewonnenen Oxalates ergab folgende Werte:

a) 0·2284 *g* Substanz lieferten 0·1938 *g* CO_2 und 0·1009 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2 . C_2O_4H_2$	Gefunden
C	22·86	23·13
H	4·76	4·90

b) Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0·1006 *g* Substanz lieferten 0·0270 *g* N.
Berechnet N 26·66%, gefunden N 26·83%.

c) In 0·2016 *g* Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganat titriert (1 cm^3 $KMnO_4$ = 0·002257 *g* $C_2H_2O_4$); verbraucht wurden 38·74 cm^3 $KMnO_4$-Lösung = 0·0874 *g* $C_2H_2O_4$.
Berechnet $C_2H_4O_2$ 42·86%, gefunden 43·35%.

Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages auf Hexonbasen.

Zur Identificierung der Hexonbasen wurde der Phosphorwolframsäure-Niederschlag in gleicher Weise behandelt, wie es bei dem Eieralbumin eingehend angegeben wurde. Auch hier konnte Histidin und Lysin nachgewiesen werden. Was den Nachweis des Arginins betrifft, so wurde das Filtrat vom Quecksilberchloridniederschlage zunächst vom Quecksilber und von der Salzsäure befreit und hierauf behufs Ausfällung des Arginins Silbernitrat und Barytwasser hinzugefügt. Es resultierte ein minimaler Niederschlag; derselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisiert und vorsichtig eingedampft. Nach einigem Stehen fielen einzelne feine Nadeln aus, die unter dem Mikroskope die gleiche Krystallisation erkennen ließen, wie ein zum Vergleiche herangezogenes Argininnitrat.

Mit Millon'schem Reagens gab der Phosphorwolframsäure-Niederschlag keine Reaction.

Fibrin (aus Ochsenblut).

0·2491 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·04085 *g* N, entsprechend 16·64% N.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·6028 *g*; das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Bestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·06028 *g* Substanz lieferten 3·95 cm^3 N bei 18° und 758 *mm B* = 4·533 *mg* N = 7·52% N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·24112 *g* Substanz lieferten 0·0679 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·01823 *g* N, entsprechend 7·50% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·24112 *g* Substanz lieferte 0·0986 *g* N, entsprechend 4·09% N.

4. Stickstoffbestimmung im Filtrate des Phosphorwolframsäure-Niederschlages.

Das Filtrat aus 200 cm^3 der Lösung = 0·24112 g Substanz lieferte 0·1178 g N, entsprechend 4·87 % N.

5. Identificierung des durch Oxydation aus dem Fibrin gewonnenen Harnstoffes.

Die Analyse des aus einer großen Reihe von Oxydationsversuchen gewonnenen Oxalates ergab folgende Werte:

0·2604 g Substanz lieferten 0·2214 g CO_2 und 0·1108 g H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2 . C_2O_4H_2$	Gefunden
C........	22·86	23·20
H........	4·76	4·72

Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages auf Hexonbasen.

Der aus zahlreichen Oxydationsversuchen gesammelte Niederschlag wurde mit 5 % Schwefelsäure ausgewaschen, bis das Filtrat nur Spuren von Salzsäure enthielt. Hierauf wurde der Niederschlag mit reiner Kalkmilch unter Zusatz von etwas Barytwasser zerlegt, Kohlensäure eingeleitet, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert und das Arginin nach der Methode von Hedin (Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. 21, S. 166 bis 168) mit Silbernitrat gefällt. Es resultierte ein geringer Niederschlag von 0·074 g basischem Argininsilbernitrat $(C_6H_{14}N_4O_2 . AgNO_3 + {}^1/_2 H_2O)$.

Die quantitative Silberbestimmung ergab 0·0290 g Ag.

Berechnet 30·59 %, gefunden 30·94 %.

Zum Nachweise von Histidin und Lysin wurde eine frische Probe des Phosphorwolframsäure-Niederschlages mit fünfprocentiger Schwefelsäure ausgewaschen, mit Barythydrat zerlegt, Kohlensäure eingeleitet, filtriert und das Filtrat mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der geringe Niederschlag filtriert, ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat

vom Schwefelquecksilber wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle von Histidinchlorid ab, jedoch reichte die Menge nur zu einer Chlorbestimmung aus.

0·052 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·036 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_3O_2.HCl+H_2O$	Gefunden
Cl........	16·90	17·16

Das Filtrat vom Quecksilberchlorid-Niederschlage wurde zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber und durch Silbernitrat von der Salzsäure befreit und das Arginin nach Kossel durch Ausfällen mit Silberlösung und Barytwasser entfernt. Der durch diese Reagentien hervorgerufene geringe Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit Phosphorwolframsäure versetzt. Nach Zersetzung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages durch Baryt und Entfernung des Baryts durch Kohlensäure wurde das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt und hierauf mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fielen feine, gelbe Nadeln von Lysinpikrat aus. Dieselben wurden nach Kossel's Vorschrift durch Schütteln mit wässeriger Salzsäure und Äther in das Chlorhydrat übergeführt. Die wässerige Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Methylalkohol behandelt, filtriert, wieder abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit einer concentrierten Platinchloridlösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen fielen gelbrothe Prismen aus. Die Krystalle wurden bei circa 120° C. getrocknet und eine quantitative Platinbestimmung durchgeführt.

0·0481 *g* Substanz gaben 0·0170 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt........	35·05	35·45

Vitellin aus Eigelb.

Dieses Albumin wurde aus Eigelb von Hühnereiern in der Weise dargestellt, dass der Eidotter zunächst mit Alkohol und Äther und hierauf mit Wasser extrahiert wurde. Der Rückstand stellt das Vitellin aus Eigelb dar.

0·2602 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·03981 *g* N, entsprechend 15·30% N.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·5864 *g*; das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Bestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·05864 *g* Substanz lieferten 6·15 cm^3 N bei 18° und 756 *mm* *B* = 7·06 *mg* = 12·04% N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·23456 *g* Substanz lieferten 0·10498 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·02805 *g* N, entsprechend 11·96% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·23456 *g* Substanz lieferte 0·00753 *g* N, entsprechend 3·21% N.

4. Identificierung des durch Oxydation aus dem Vitellin gewonnenen Harnstoffes.

Die Analyse des aus einer größeren Anzahl von Oxydationsversuchen gewonnenen Oxalates ergab folgende Resultate:

0·2369 *g* Substanz lieferten 0·2009 *g* CO_2 und 0·1056 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2 . C_2O_4H_2$	Gefunden
C........	22·86	23·27
H	4·76	4·95

Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages auf Hexonbasen.

Nach dem beim krystallisierten Eieralbumin beschriebenen Verfahren gelang es, im Phosphorwolframsäure-Niederschlage Histidin in Form von Histidinchloridkrystallen und Lysin als Lysinplatinchlorid abzuscheiden. Hingegen blieben die Versuche, Arginin nachzuweisen, vorderhand resultatlos.

Vitellin aus Pflanzen.

0·2008 *g* Substanz lieferten nach Kjeldahl 0·0355 *g* N, entsprechend 17·68% N.

Zur Oxydation verwendete Menge 0·6142 *g* Substanz; das Oxydationsproduct wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt.

1. Volumetrische Bestimmung.

50 cm^3 der Lösung = 0·06142 *g* Substanz lieferten 4·46 cm^3 N bei 20° und 749 *mm* B = 6·024 *mg* N = 8·18% N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoffe nach Kjeldahl.

200 cm^3 der Lösung = 0·24568 *g* Substanz lieferten 0·0670 *g* oxalsauren Harnstoff. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 0·02938 *g* N, entsprechend 11·96% N.

3. Stickstoffbestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 200 cm^3 der Lösung = 0·24568 *g* Substanz lieferte 0·00793 *g* N, entsprechend 3·23% N.

4. Stickstoffbestimmung im Filtrate des Phosphorwolframsäure-Niederschlages.

Das Filtrat aus 200 cm^3 der Lösung = 0·24568 *g* Substanz lieferte 0·01521 *g* N, entsprechend 6·19% N.

5. Identificierung des durch Oxydation aus dem Vitellin aus Pflanzen gewonnenen Harnstoffes.

0·2514 *g* Substanz lieferten 0·2110 *g* CO_2 und 0·2110 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CON_2H_4)_2 . C_2O_4H_2$	Gefunden
C........	22·86	23·27
H........	4·76	4·94

Prüfung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages auf Hexonbasen.

Es gelang, nach dem beim Fibrin ausführlich beschriebenen Verfahren Arginin als basisches Argininsilbernitrat, Histidin in Form von Histidinchloridkrystallen und Lysin als Lysinplatinchlorid abzuscheiden. Ich habe speciell beim Vitellin, welches mir in genügender Quantität zur Verfügung stand, das Auftreten der Hexonbasen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt und behalte mir vor, über diese Ergebnisse an anderer Stelle zu berichten.

Folgerungen aus den Resultaten.

Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich die Eintheilung der bis jetzt beobachteten Eiweißkörper in drei Typen.

I. Oxyhämoglobin. Harnstoff-N über 90% des Gesammtstickstoffes, der Rest im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

II. Eieralbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Caseïn, Vitellin aus Eigelb. Harnstoff-N 70 bis 81%, der Rest im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

III. Fibrin, Vitellin aus Pflanzen. Harnstoff-N 40 bis 50%, Filtratstickstoff circa 30%, der Rest im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Mit Ausnahme der ersten Gruppe schwankt der Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage zwischen 18 bis 30%.

Aus diesen Zahlen ergeben sich erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Eiweißkörper. Die nächste Aufgabe ist nun die, durch Vervollständigung obiger Daten festzustellen, ob das Eintheilungsprincip noch einer Modification bedarf und inwieweit diese chemische Eintheilung mit den sonstigen chemischen und physiologischen Eigenschaften der Eiweißkörper in Beziehung zu bringen ist. Die geringe Differenz

Tabellarische Zusammenstellung der analytischen Daten.

	Gesammt-stickstoff	Volumetri-scher Stickstoff	Harnstoff-stickstoff	Stickstoff im Phosphor-wolfram-säure-Nieder-schlage	Filtrat-stickstoff	In Procenten des Gesammtstickstoffes			
	in Procenten					Volumetri-scher Stickstoff	Harnstoff-stickstoff	Phosphor-wolfram-säure-stickstoff	Filtrat-stickstoff
Oxyhämoglobin	16·91	15·44	15·43	1·50	—	91·30	91·24	8·87	—
Krystallisiertes Serumalbumin	16·04	13·01	12·97	3 18	—	81·10	80·86	19·82	—
Krystallisiertes Eieralbumin	14·98	11·86	11·80	3·12	—	79·17	78·77	20·82	—
Vitellin aus Eigelb	15·30	12·04	11·96	3·21	—	78·69	78·16	20·98	—
Krystallisiertes Serumglobulin	15·94	12 06	12·00	3·93	—	75·65	75·28	24·65	—
Caseïn	15·30	11·20	11·12	3·90	—	73·20	72·67	25·49	—
Vitellin aus Pflanzen	17 68	8·18	8·22	3 23	6·19	46·26	46·44	18·32	35·01
Fibrin	16·64	7·52	7·56	4·09	4·87	45·19	45·43	24·57	24·62

zwischen dem volumetrisch entwickelten Stickstoff (Harnstoff +Ammoniak) und dem nach der Oxalsäurefällung erhaltenen Stickstoff (nur Harnstoff) lässt ersehen, dass Ammoniak unter den eingehaltenen Oxydationsbedingungen nur spurenweise erhalten wird. Hiemit soll keineswegs behauptet werden, dass die harnstoffbildenden Gruppen nicht bei anderer Behandlung (Kochen mit Säuren oder Basen) ebenso quantitativ in Ammoniak übergeführt werden. Vorderhand sei nur auf die nahe Übereinstimmung des Harnstoffstickstoffes nach meinem Verfahren und der Summe des Amid- und Monamino-Stickstoffes nach Hausmann (Z. f. phys. Chem., XXVII, S. 104) hingewiesen.

In allen Fällen konnte die Anwesenheit von Hexonbasen im Phosphorwolframsäure-Niederschlage constatiert werden. Hingegen ergab die Prüfung auf Tyrosin ein negatives Resultat.

Die Überführung der Eiweißkörper in Harnstoff.

Es ist in der beschriebenen Versuchsanordnung ein Weg gefunden, von den Eiweißkörpern zu demselben Endproducte zu gelangen, welches als Endglied der Umsetzungen im Organismus resultiert, zum Harnstoff. Hiemit soll durchaus nicht behauptet werden, dass in beiden Fällen die Zwischenstadien des Processes die nämlichen sind, wenn auch hier wie dort die Harnstoffbildung der Abschluss der Eiweißspaltung ist. Im Organismus können wir uns die Entstehung des Harnstoffes erklären, indem wir annehmen, dass er durch hydrolytische Spaltung aus ureïdartigen Körpern gebildet wird, die ihrerseits bei der Oxydation des Eiweißes entstehen, oder wir können diese beiden Processe (Oxydation und Hydrolyse) uns gleichzeitig verlaufend vorstellen. Schließlich ist noch eine Erklärung zulässig, die zunächst eine Oxydation des Eiweißes zu Kohlensäure und Ammoniak annimmt, aus denen synthetisch Harnstoff entsteht. Zum mindesten erscheint der letztgenannte Weg bei der Oxydation mit Permanganat äußerst unwahrscheinlich, während über die größere Möglichkeit eines der anderen Wege keine Entscheidung getroffen werden kann.

Die Überführbarkeit eines großen Theiles des Stickstoffes in Harnstoff, während der Rest in Form von Verbindungen auftritt, welche durch Phosphorwolframsäure fällbar sind, ist

eine Eigenschaft, welche sämmtliche Eiweißstoffe charakterisiert. Inwieweit die übrigen, am Stoffwechsel betheiligten Producte ein analoges Verhalten zeigen, bedarf noch der Untersuchung; vielleicht ist nach dieser Richtung hin eine Abgrenzung des Begriffes »Proteïnkörper« möglich.

Über die Stickstoffbildung der Eiweißkörper.

Ausgehend von Versuchen in der Harnsäurereihe, die das Ergebnis geliefert haben, dass bei entsprechender Oxydation gewisser stickstoffhaltiger Körper der ganze Stickstoff oder ein von der Constitution abhängiger Bruchtheil desselben in Harnstoff übergeht, habe ich versucht, festzulegen, welches die Bedingungen für diese Reactionen sind. Als Ergebnis der zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten lassen sich bis jetzt folgende Regeln zur Harnstoffbildung aussprechen:

Der Harnstoff entsteht aus der $CONH_2$-, respective CONH-Gruppe. Beispiele hiefür sind — abgesehen von dem ziemlich selbstverständlichen Verhalten der Ureïde — die Purinbasen,[1] Hippursäure,[2] Asparagin,[3] Lactamid, Succinamid, Benzoylasparaginsäure.[4] Bei all diesen Körpern tritt ebensoviel Stickstoff in Form von Harnstoff aus, als $CONH_2$-, respective CONH-Gruppen vorhanden sind. So geben z. B. die methylierten Purinkörper den Stickstoff der $CONCH_3$-Gruppen nicht in Form von Harnstoff ab, ebensowenig wie die Amidosäuren, Glycocoll, Asparaginsäure Harnstoff liefern. Das Asparagin z. B., welches von zwei Stickstoffen einen in der Säure-Aminogruppe enthält, gibt genau die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak ab, die andere Hälfte als Harnstoff.

Ob eine CONH-Gruppe befähigt ist, Harnstoff zu liefern, hängt im wesentlichen von der leichten Oxydierbarkeit des

[1] Über eine quantitative Reaction bei den Ureïden und Purinderivaten, von Adolf Jolles. Ber. der deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 1246 und 2119.

[2] Über die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff, von Adolf Jolles. Ber. der deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 2834.

[3] Zur Kenntnis des Asparagins und der Asparaginsäure, von Adolf Jolles. Ber. der deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIV, S. 386.

[4] Über den Harnstoff als Product der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper, von Adolf Jolles. Journal für praktische Chemie, 1901.

Complexes ab, an dem sie hängt und ferner auch von der Structur dieses Restes.

Nachdem nun an dem vorliegenden Materiale festgestellt worden war, dass die CONH-Gruppe und keine andere befähigt sei, bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen Harnstoff zu liefern, habe ich eine Reihe von Eiweißkörpern derselben Behandlung unterzogen, um Analogieschlüsse auf die Stickstoffbindung im Eiweißmolecüle ziehen zu können. Die Untersuchungen, deren Einzelresultate im experimentellen Theile ausführlich wiedergegeben sind, haben ausnahmslos sehr bedeutende Bruchtheile des Eiweißstickstoffes in Form von Harnstoff ergeben, immer über 45%, bei gewissen Eiweißkörpern bis 90%. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass im Eiweiß beträchtliche, ja selbst überwiegende Antheile des Stickstoffes in harnstoffbildenden Gruppen stehen. Nach den bisherigen Erfahrungen können wir nicht umhin, als diese Gruppen die CONH-Gruppen aufzufassen. Wir müssen somit in Eiweiß eine beträchtliche Zahl von CONH-Gruppen annehmen. Es fragt sich jetzt noch, womit diese Gruppen verbunden sind. Betrachtet man das Verhältnis von Stickstoff und Kohlenstoff im gesammten Eiweißmolecüle, so sieht man, dass auf 1 Atom Stickstoff circa 4 Atome Kohlenstoff entfallen, so dass nach Abspaltung von CONH-Gruppen ein kohlenstoffreicher Rest übrig bleiben wird. Inwieweit diese auf Phenole, Fettsäuren etc. entfällt, ist in quantitativer Weise noch nicht untersucht worden. Nachdem bisher die Harnstoffbildung nur bei jenen CONH-Gruppen constatiert werden konnte, deren Träger ein leicht oxydabler Complex ist, so müssen wir auch hier annehmen, dass der Rest, an dem die CONH-Gruppe stand, einer weiteren Oxydation anheimfällt. Inwieweit diese Oxydation mit Permanganat bei Eiweißkörpern zu Ende geführt wird, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Da bei der Oxydation der Eiweißkörper immer ein, wenn auch zuweilen geringer Antheil des Stickstoffes nicht als Harnstoff auftritt, und ferner für die von Kossel als Kern des Eiweißes angenommenen Hexonbasen, ebenso wie für die nicht mit dem Harnstoff identischen, stickstoffhaltigen Spaltungsproducte des Eiweißes die Fällbarkeit durch Phosphorwolfram-

säure nachgewiesen ist, können wir annehmen, dass der Eiweißstickstoff, soweit er nicht als Harnstoff auftritt, im wesentlichen in Form von Hexonbasen abgespalten wird. In dieser Beziehung bieten die Oxydationsversuche, wobei im Phosphorwolframsäure-Niederschlage die Hexonbasen allerdings nur qualitativ nachgewiesen wurden, eine Stütze für die Kossel'sche Theorie. Wenngleich aber nachgewiesen ist, dass dieser Hexonkern sämmtlichen Eiweißkörpern gemeinsam ist, und selbst wenn zugegeben wird, dass der chemische Charakter des Eiweißes dadurch bedingt ist, so muss doch hervorgehoben werden, dass keineswegs dargethan ist, dass dieser Kern für die Ernährung ausschlaggebend ist. Es ist viel eher anzunehmen, dass die harnstoffbildende Gruppe, die allen Eiweißkörpern, und zwar in viel größeren Antheilen gemeinsam ist, für die Functionen des Eiweißes als Nahrungsstoff von größter Wichtigkeit ist.

Diese Fragen werden sich erst durch eine sehr ausgedehnte chemische und physiologische Vergleichung der Eiweißkörper untereinander beantworten lassen, und es sei zunächst nur nochmals darauf hingewiesen, dass sich unter den Eiweißkörpern erhebliche Differenzen bezüglich der gebildeten Harnstoffmengen gezeigt haben, was für die Charakterisierung der einzelnen Glieder dieser Körperreihe von großem Interesse ist. Die Analogie, welche sich in gewisser Beziehung zwischen der Permanganat-Oxydation und der physiologischen Verarbeitung der Eiweißkörper gezeigt hat, wird besonders durch diese Versuchsergebnisse bekräftigt, worüber nach Abschluss der bezüglichen Nährversuche berichtet werden soll.

XII. SITZUNG VOM 17. MAI 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. I. Heft VIII bis X (October bis December 1900). — Abth. II. a, Heft X (December 1900).

Von dem Leiter der botanischen Forschungsreise nach Brasilien, w. M. Herrn Director R. v. Wettstein, ist folgendes aus Santos datierte Telegramm eingelangt: »Angekommen, alle wohlauf. Wettstein.«

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. W. Müller-Erzbach in Bremen vor, betitelt: »Das Wesen des Dampfdruckes durch Verdunstung«.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: »Autoxydationsproducte des Anthragallols«, von den Herren Max Bamberger und Arthur Praetorius.

Das c. M. Herr Director J. M. Pernter in Wien übersendet die historische Einleitung für den Jubiläumsband der Denkschriften zur Feier des fünfzigjährigen Bestandes der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, betitelt: »Vor- und Gründungsgeschichte«.

Die Marine-Section des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums übersendet eine für die Berichte der Commission für oceanographische Forschungen bestimmte Abhandlung von Herrn k. und k. Linienschiffs-Lieutenant C. Arbesser v. Rastburg: »Meteorologische Beobachtungen während der zweiten Expedition S. M. Schiff ‚Pola‘ in das Rothe Meer«.

Das w. M. Herr Hofrath Lieben legt eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit von Herrn Hugo Rosinger vor, welche den Titel führt: »Condensationsproducte des Isovaleraldehyds«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Franz Exner legt eine gemeinschaftlich mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführte Untersuchung: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente (XIX. Mittheilung)« vor.

Derselbe legt ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. V. Conrad: »Über den Wassergehalt der Wolken« vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bortolotti E., Sulla determinazione dell' ordine di infinito. Modena, 1901. 8°.

K. k. Landesschulrath in Lemberg, Jahreshauptbericht über den Zustand des Volksschulwesens in Galizien im Schuljahre 1899/1900.

Oudemans J. A. C., Dr., Die Triangulation von Java, ausgeführt vom Personale des geographischen Dienstes in Niederländisch-Ostindien. Im Auftrage des Ministeriums von Colonien und unter Mitwirkung von M. L. J. van Asperen. Haey, 1900. Groß-4°.

Autoxydationsproducte des Anthragallols

(I. Mittheilung)

von

Max Bamberger und **Arthur Praetorius.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1901.)

Wie bekannt verfärbt sich die alkalische Lösung des Anthragallols beim Stehen an der Luft. Um diese Veränderung zu studieren, leiteten wir durch eine stark alkalische Lösung des Anthragallols längere Zeit atmosphärische Luft hindurch und bedienten uns hiezu eines continuierlich wirkenden Apparates, der aus einer meterlangen, weiten, mit groben Glasperlen beschickten Glasröhre bestand, in welche zugleich Luft und alkalische Lösung eingesaugt wurden.[1]

In dem entstandenen Reactionsgemische konnte nach dem Ansäuern Wasserstoffsuperoxyd in erheblicher Menge nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass der Process mit Sauerstoffactivierung verbunden ist.

Aus der alkalischen Lösung ließ sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther ein schwefelgelber Körper gewinnen, der sehr gut aus Äther, Alkohol und Wasser umzukrystallisieren ist, und aus diesen Lösungsmitteln

[1] Eine größere Menge des zu diesen Versuchen nöthigen Anthragallols verdanken wir der besonderen Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und sei es uns an dieser Stelle gestattet, dafür den ergebensten Dank auszusprechen.

Das uns übersendete Anthragallol war frei von Rufigallussäure und ergab, der Elementaranalyse unterworfen, nachstehende Zahlen: Gef. C 65·43, H 3·5. Ber. C 65·63, H 3·12.

in schönen tafelförmigen Krystallen erhalten wird, die bei 197° schmelzen und sich mit blutrother Farbe in Alkalien lösen.

Die Analyse der bei 115° getrockneten, von verschiedenen Bereitungen herrührenden Substanz ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·4887 *g* Substanz gaben 1·1082 *g* Kohlensäure und 0·1784 *g* Wasser.

II. 0·3606 *g* Substanz gaben 0·8174 *g* Kohlensäure und 0·1300 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	61·84	61·81
H	4·05	4·00

Aus diesen Analysendaten lässt sich die einfachste Formel $C_{12}H_{10}O_5$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C	61·82	61·54
H	4·02	4·20

Das aus dieser Substanz durch Kochen mit frisch bereitetem Silbercarbonat erhaltene Silbersalz ist violettroth, krystallisiert in feinen Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 *g* Substanz gaben 0·1397 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_5Ag_2$
Ag	48·4	48·2

Um etwas über die Rolle, welche die Sauerstoffatome in der fraglichen Substanz spielen, zu erfahren, versuchten wir, einen Methyläther herzustellen, und zwar wendeten wir zuerst die vorzügliche Methode der Methylierung von F. Ullmann und P. Wenner[1] an.

[1] Berliner Berichte, 33 (1900), S. 2476.

Der gelbe Körper wurde in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, hierauf Dimethylsulfat zugefügt und die Mischung anfangs in der Kälte, später bei gelinder Wärme geschüttelt, worauf nach ganz kurzer Zeit ein Farbenumschlag eintrat und die intensiv blutrothe Lösung sich in eine gelbe umwandelte. Aus letzterer schied sich das Methylderivat sehr reichlich in schönen gelben Nadeln aus, die sich noch in verdünnten Laugen lösten und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 135° zeigten.

Derselbe Körper ließ sich auch durch Methylierung mit Jodmethyl, sowie durch Kochen der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten methylalkoholischen Lösung der Substanz gewinnen.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Resultate:

0·2284 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2027 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9O_5.CH_3$
CH_3	5·67	5·00

Aus dem eingangs erwähnten, bei 197° schmelzenden Körper erhält man bei Einwirkung von Phenylhydrazin ein prachtvoll krystallisierendes, orangerothes Derivat, das wir erst einem näheren Studium unterziehen müssen.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Constitution des interessanten Oxydationsproductes, das in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit Oxyjuglon und Oxy-α-naphtochinonessigsäure[1] zeigt, aufzuklären, hoffen aber, in Bälde in der Lage zu sein, weitere Mittheilungen machen zu können.

[1] C. Liebermann, Ber. 33 (1900) 572.

Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds

von

Hugo Rosinger.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1901.)

Vor etwa fünf Jahren hat Kohn[1] durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Isovaleraldehyd zwei Producte erhalten, deren eines (bei 84° im Vacuum von 18 *mm*) sich als ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ (Dimethyl-2, 6-Hepten-3-Methylal-3) erwies, während die Constitution des anderen Productes (circa 140 bis 146° sub 18 *mm*) unaufgeklärt blieb. Einige kleine Vorversuche Kohns, die sich namentlich mit der Bestimmung des Moleculargewichtes[2] dieses Körpers befassten, gaben keine verlässlichen Resultate, während die Analysen für ein Polymeres des Valerals sprachen: $(C_5H_{10}O)_x$.

Als bald darauf Kohn[3] zur Aufklärung der Constitution des $(C_5H_{10}O)_x$ neuerdings die Condensation des Valerals mit alkoholischem Kali durchführte, kam er zu einem dritten Condensationsproducte, das sich von den beiden obenerwähnten wieder unterschied (Siedepunkt 120° sub 18 *mm*) und sich als Valeraldol $(C_5H_{10}O)_2$, (Dimethyl-2, 6-Heptan-4-ol-Methylal-3) aufklärte. So hatte die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Isovaleraldehyd drei Condensationsproducte ergeben, und zwar:

---

1 Monatshefte für Chemie, XVII, 126 ff.

2 Ebenda, XVII, 147 ff.

3 Ebenda, XVIII, 203 ff.

1. Den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt 84° sub 18 *mm.*

2. Das Valeraldol[1] $C_{10}H_{20}O_2$, Siedepunkt 120° sub 18 *mm.*

3. $(C_5H_{10}O)_x$, Siedepunkt 146° sub 18 *mm.*

Den Körper $(C_5H_{10}O)_x$ hatte auch Reychler[2] durch vierstündiges Erhitzen von Valeral mit trockener Pottasche erhalten. Dass dieses Product ein Polymeres des Valerals sei, wusste auch er, nur ließ er sich durch eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung zu der Annahme eines dimolecularen Polymeren verleiten, was ihn zu weiteren unrichtigen Hypothesen und Behauptungen bewog, so zu der Annahme einer Aldolconstitution.

Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, durch neue Versuche die Constitution des bei 146° (sub 18 *mm*) siedenden $(C_5H_{10}O)_x$ aufzuklären, und es gelang mir, dafür die trimoleculare Formel $(C_5H_{10}O)_3$ zu erweisen und den Körper als Monoisovaleriansäureester des Glycols $C_{10}H_{22}O_2$ (Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6-Dimethyl) zu erkennen.

Zunächst gieng ich an die

Darstellung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch Condensation mit alkoholischem Kali.

Isovaleraldehyd stellte ich mir nach der von Kohn angegebenen Weise[3] her, und zwar erhielt ich nach 27 Oxydationen (= Anwendung von 5400 *g* Isoamylalkohol) eine Ausbeute von 1275 *g* Valeral. Nachdem ich bei der Condensation die Entstehung der drei Condensationsproducte erwarten musste, wollte ich die Condensationsbedingungen dadurch ändern, dass ich das alkoholische Kali auf verschiedene Weise zusetzte, bald plötzlich, bald langsam, dann mit und ohne Kühlung. Hiedurch wollte ich ermitteln, wann ich die beste Ausbeute des $C_{15}H_{30}O_3$ erhalte. Je 100 *g* Valeral nahm ich zu drei Condensationen mit genannten Modificationen.

---

[1] Bezüglich dessen siehe Anmerkung 1 auf folgender Seite.

[2] Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 970 bis 973; 1896.

[3] Monatshefte für Chemie, XVII, 127.

I. In 100 *g* Valeral wurde alkoholisches Kali (zehnprocentig) langsam eintropfen gelassen, wobei die Temperaturerhöhung durch Schütteln und Kühlen stets aufgehoben wurde. Die Temperatur war bis 71° gestiegen und blieb nach der Kühlung bei 35°. In Verwendung kamen 13 *g* alkoholisches Kali.

II. In 100 *g* Valeral wurde alkoholisches Kali langsam eintropfen gelassen; die Temperaturerhöhung hiebei (bis 75°) wurde nicht durch Kühlung und dergleichen gehemmt. In Verwendung kamen 13 *g* Kali.

III. In 100 *g* Valeral wurde das alkoholische Kali auf einmal plötzlich eingegossen, so dass die Temperatur rapid bis über 85° stieg, bis sie schließlich bei 70° stehen blieb; weitere Tropfen alkoholischen Kalis zeigten keine Reaction. In Verwendung kamen 14 *g* Kali.

Hernach wurde jede der drei Fractionen noch mit je 10 *g* alkoholischem Kali versetzt und einen ganzen Tag im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, mit Wasser gewaschen und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers wurde (jedes der drei Condensationsproducte) im Vacuum fractioniert destilliert; hiebei wurden drei Fractionen aufgefangen:

1. 80 bis 100°. 2. 100 bis 140°. 3. 140 bis 160° sub 14 *mm*.

Die Ausbeute war wie folgt:

	80 bis 100° ($C_{10}H_{18}O$)	100 bis 140°[1] (Aldol $C_{10}H_{20}O_2$)?	140 bis 160° ($C_{15}H_{30}O_3$)
I.	16 *g*	11 *g*	23 *g*
II.	17 *g*	9 *g*	21 *g*
III.	14 *g*	12 *g*	28 *g*

[1] Das Valeraldol $C_{10}H_{20}O_2$ (Siedepunkt 120° sub 18 *mm*) entsteht lediglich bei niedriger Temperatur (10 bis 15° unter Kühlung). Findet bei der Einwirkung des condensierenden Agens eine etwas lebhaftere Erwärmung statt, oder wird ein wenig mehr als die zur Bildung des Aldoles gerade nöthige Menge Alkalis verwendet, so geht die Reaction weiter und das Aldol wandelt sich in die beiden anderen Producte ($C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt 84° sub 18 *mm* und $C_{15}H_{30}O_3$, Siedepunkt 146° sub 18 *mm*) um. Wenn ich bei der Condensation trotzdem auch ein Destillationsproduct bei 120° erhielt, so mag darin wohl auch eine geringe Menge Aldol gewesen sein, zum großen Theile war es aber sicher nur ein Gemenge der beiden anderen Producte.

Die drei Fractionen 100 bis 140° der drei Condensationen vereinigte ich, versetzte mit 15 *g* alkoholischem Kali und erhitzte einige Stunden im Wasserbade auf 80°, dann (nach Beseitigung des Alkohols, Waschen mit Wasser, Extrahieren mit Äther und Entfernen des Äthers) destillierte ich im Vacuum, wobei ich

—140°	140 bis 160° sub 16 *mm*
geringe Menge	circa 15 *g*

erhielt. Alle Fractionen 140 bis 160° vereinigte ich dann, destillierte sie nochmals im Vacuum, wobei sie bei 146° (sub 18 *mm*) übergiengen.

Eine Analyse überzeugte mich, dass ich den Körper $(C_5H_{10}O)_3$ habe:

0·2924 *g* Substanz gaben 0·3052 *g* Wasser und 0·7471 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11·59	11·63
C	69·67	69·77

Es wäre für die Ausbeute an dem Producte $C_{15}H_{30}O_3$ weit zweckmäßiger gewesen, eine geringere Menge Kali zur Condensation zu verwenden. Jetzt, da die Esterconstitution des $C_{15}H_{30}O_3$ nachgewiesen, ist es nämlich offenbar, dass durch die Anwendung der größeren Kalimenge bei der Condensation der Ester sich theilweise verseifen und sich neben dem Ester schon das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ bilden konnte, das wegen des benachbarten Siedepunktes sich vom Ester nicht entfernen ließ. Hiefür spricht auch die Thatsache, dass sich schon bei der Condensation Valeriansäure abspaltet.

Darstellung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch Condensation mit Pottasche.[1]

175 *g* Valeral wurden mit 17 *g* trockener Pottasche vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann alles, was bis 170°

---

[1] Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 971.

(unter gewöhnlichem Drucke) übergieng — dies war unveränderter Aldehyd — abdestilliert. Dieser unveränderte Aldehyd, der hauptsächlich bei 90° übergieng, wurde wieder mit Pottasche vier Stunden am Rückflusskühler gekocht und wieder bis 170° destilliert; dies so fort, bis nur eine geringe Menge unveränderten Valerals bei der Destillation bis 170° übergegangen war. Jetzt wurden alle Rückstände der Destillationen bis 170° vereinigt, in Äther aufgenommen, von der Pottasche durch Filtration befreit und nach Entfernung des Äthers im Vacuum fractioniert destilliert (sub 16 *mm*):

1. —100°	2. 100 bis 140°	3. 140 bis 160° (bei 148 bis 150° ziemlich constant)
17 *g*	15 *g*	59·5 *g*

Eine Analyse des bei 148 bis 150° (sub 16 *mm*) siedenden Körpers ergab: $(C_5H_{10}O)_3$.

0·2486 *g* Substanz gaben 0·2576 *g* Wasser und 0·6356 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11·51	11·63
C	69·73	69·77

Nachdem ich auf diese Weise mir den Körper in größerer Menge dargestellt hatte, begann ich dessen Untersuchung, indem ich einerseits eine Acetylierung, anderseits eine vielleicht mögliche Verseifung auszuführen versuchte. Noch sei bemerkt, dass der Körper kein Brom addiert.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid im Rohre.

10 *g* Substanz wurden mit 30 *g* Essigsäureanhydrid (138°) im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf 160° erhitzt, hierauf überschüssiges Anhydrid verjagt und das Reactionsproduct gut mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Jetzt wurde einigemale ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, vom Äther befreit und im Vacuum destilliert. Bei 152 und 154° (sub 18 *mm*) gieng das Reactionsproduct über,

dem Ausgangsproducte in Farbe, Geruch und Consistenz ähnlich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·17475 *g* Substanz gaben 0·1755 *g* Wasser und 0·4477 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11·2	11·63
C	69·71	69·77

Diese Zahlen lagen den Zahlen des Ausgangsproductes so nahe, dass ich den Acetylierungsversuch für erfolglos hielt. Dass dies wirklich der Fall war, ergibt sich mit Sicherheit aus dem Versuche der Verseifung, den ich noch nachträglich an dem bei der Acetylierung erhaltenen Producte ausführte. Die durch Verseifung erhaltene Säure musste in einem Falle aus Valeriansäure und Essigsäure, im anderen Falle aus reiner Valeriansäure bestehen. Aus der Säure wurde Silbersalz dargestellt und davon fünf Fractionen gemacht.

I. 0·8494 *g* Ag-Salz gaben geglüht 0·4378 *g* metallisches Ag, d. h. 51·54% Ag.

II. 4·6548 *g* Ag-Salz gaben geglüht 2·4113 *g* metallisches Ag, d. h. 51·80% Ag.

V. 3·0424 *g* Ag-Salz gaben geglüht 1·5697 *g* metallisches Ag, d. h. 51·59% Ag.

Berechnet für ($C_2H_3O_2Ag$): 64·65% Ag, für ($C_5H_9O_2Ag$): 51·65% Ag. Diese Zahlen zeigen, dass keine Acetylierung stattgefunden hat.

Verseifung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch alkoholisches Kali.

20 *g* Substanz wurden 10 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und schließlich mit Kohlensäure gesättigt.

a) Die sich abscheidende Ölschichte wurde ausgeäthert und nach Trocknen des Äthers und Verjagen desselben die rückständige Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 143° (sub 15 *mm*) gieng constant ein sehr zähflüssiges Product über, das sich in Farbe, Geruch und Consistenz vom Ausgangsproducte unterschied. Menge circa 12·3 *g*.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1093 *g* Substanz gaben 0·1242 *g* H_2O und 0·2781 *g* CO_2.
II. 0·1164 *g* Substanz gaben 0·1328 *g* H_2O und 0·2957 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
	I	II	
H	12·63	12·67	12·64
C	69·39	69·29	68·96

Diese Procentzahlen ergaben die Formel: $C_{10}H_{22}O_2$.

b) Die vom Äther abgelassene wässerige Lösung wurde etwas eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, die sich abscheidende Ölschichte mit Äther ausgezogen, der Äther verjagt und der Rückstand destilliert. Bei 160 bis 175° — unter gewöhnlichem Drucke — gieng eine stark saure Flüssigkeit über, von prägnantem Isovaleriansäuregeruch. Aus diesem Destillate stellte ich Silbersalze dar, und zwar zwei Fractionen:

I. 0·3610 *g* Ag-Salz (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) hinterließen abgeglüht 0·1857 *g* metallisches Ag, d. h. 51·44% Ag (berechnet für $C_5H_9O_2Ag$: 51·65% Ag).
II. 0·1842 *g* Ag-Salz hinterließen abgeglüht 0·0950 *g* metallisches Ag, d. h. 51·58% Ag.

Die entstandene Säure war reine Isovaleriansäure; der Körper spaltet sich glatt in $C_{10}H_{22}O_2$ und Isovaleriansäure. Später verfolgte ich diese Spaltung quantitativ; die diesbezüglichen Zahlen theile ich dort mit.

Diese Resultate legten die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper nicht ein dimoleculares, sondern ein trimoleculares Polymeres des Valerals sei.

Dementgegen standen die von Kohn[1] und Reychler[2] bei der Bestimmung der Dampfdichte erhaltenen Zahlen. Darum glaubte ich vor allem, diese Frage einer neuen experimentellen Prüfung unterziehen zu müssen, und machte daher drei Moleculargewichtsbestimmungen.

A. **Nach der Methode von Raoult-Beckmann; durch Messung der Siedepunktserhöhung. Lösungsmittel Benzol (Siedepunkt 80°; Constante 26·1).**

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
15·8810 *g*	0·1129 *g*	0·080°	232·0	
15·8810	0·2715	0·170	262·4	258
15·8810	0·4607	0·290	261·8	
15·8810	0·7360	0·470	257·4	

B. **Nach der Methode von Eykmann; durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur. Lösungsmittel Phenol (Schmelzpunkt 42°; Constante 72).**

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Depression	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
19·9752 *g*	0·1075 *g*	0·15°	258·3	
19·9752	0·5246	0·70	270·13	258
19·9752	0·9130	1·30	253·14	

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 147 ff.

[2] Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 972.

C. Nach der Methode von Bleier-Kohn; durch Messung der Druckerhöhung im Vacuum. Heizflüssigkeit Anilin (mehrmals destilliert, Siedepunkt 182°; Constante 77·6).

Siedepunkt der Substanz	Heizflüssigkeit Anilin	Anfangsdruck	Substanzmenge	Druckerhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
146° sub 14 *mm*, d. i. 258° bei gewöhnlichem Drucke	Siedepunkt 182°	18 *mm*	0·0228 *g*	7 *mm*	252·4	258
		18	0·0246	7·5	254·5	

Auf Grund dieser Ergebnisse ist also dem Condensationsproducte unbedingt die Formel $C_{15}H_{30}O_3$ zuzuschreiben.

Man konnte nun daran denken, dass ein derartiger Körper durch aldolartige Vereinigung von 1 Molecül Valeraldol mit 1 Molecül Valeral entstehen könne:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CHOH-\underset{\displaystyle CHO}{CH}-CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + \underset{\displaystyle CHO}{CH_2}-CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CHOH-\underset{\displaystyle \overset{\displaystyle CH}{CH_3\;\;CH_3}}{CH}-CHOH-\underset{\displaystyle \overset{\displaystyle CH}{CH_3\;\;CH_3}}{CH}-CHO$$

Gegen diese Annahme sprach aber die Passivität gegen Hydroxylamin[1] — das Valeraldol gab sehr leicht ein Oxim[2] —, ferner sprach dagegen die gegenüber dem Valeraldol weitaus größere Beständigkeit des Körpers; denn, während das Valeraldol beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke in Valeral und — hauptsächlich — den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ zerfällt,[3] erwies sich der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ als unzersetzt unter

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 149.

[2] Ebenda, XVIII, 207.

[3] Ebenda, XVIII, 206. Siehe auch Anmerkung 1 auf S. 476.

Atmosphärendruck destillierbar, und zwar destilliert er unter gewöhnlichem Drucke bei 250 bis 260° (hauptsächlich 258° C.). Somit war die Vermuthung einer Aldolaldehydconstitution unhaltbar.

Ebenso konnte man auch nicht an eine cyclische Constitution eines sechsgliederigen Kohlenstoffringes denken, etwa so:

```
                         CHOH
CH3                     /    \                 CH3
    > CH—CH            /      \ CH—CH <
CH3                    |      |                CH3
              CHOH      \    /  CHOH
                         \  /
                          CH
                          |
                          CH
                         /  \
                      CH3    CH3
```

da gegen diese Constitution die durch die Verseifung erzeugte Abspaltung sprach, dann auch das Resultat der Acetylierung, die eine Triacetatbildung hätte ergeben müssen.

Vielmehr war es am wahrscheinlichsten, das untersuchte Condensationsproduct $C_{15}H_{30}O_3$ für den Monovaleriansäureester des dem Valeraldol entsprechenden Glycoles $C_{10}H_{22}O_2$ anzusehen, dessen Entstehung ebenso zu deuten wäre wie die des schon bekannten Isobuttersäureesters[1] des dem Isobutyraldol entsprechenden (Octo-) Glycoles. Um diese Auffassung sicher festzustellen, war es nothwendig, den Glycolcharakter des durch Verseifung erhaltenen Productes $C_{10}H_{22}O_2$ zu erweisen, ferner zu prüfen, ob außerdem bei der Verseifung nur Valeriansäure und wieviel Valeriansäure erhalten wird. Ich nahm deshalb die Verseifung noch einmal vor.

20 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 100 *g* alkoholischem Kali (zehnprocentig) einen Tag unter Wasserstoffeinleitung (um einer Oxydation durch die Luft möglichst zu begegnen) am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, in Wasser aufgenommen, mit Kohlensäure gesättigt, mit Äther extrahiert und

a) die wässerige Lösung,

b) die ätherische Lösung

untersucht.

---

[1] **Brauchbar** und L. **Kohn**, Monatshefte für Chemie, XIX, 23 ff.

a) Die wässerige Lösung wurde eingeengt, mit Schwefelsäure übersäuert und das Öl mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat — mit Wasser war ein saures Öl übergegangen — führte ich in ein Silbersalz über durch Kochen mit Silberoxyd. Die fractionierte Krystallisation ergab mir fünf Fractionen nadelartiger Krystalle, die im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet wurden.

	Berechnung für $C_5H_9O_2Ag$
I. 0·2355 *g* Ag-Salz hinterließen geglüht 0·1205 *g* metallisches Ag, d. i. 51·17% Ag.	51·65%
II. 0·2142 *g* Ag-Salz hinterließen geglüht 0·1106 *g* metallisches Ag, d. i. 51·64% Ag.	
III. 0·1372 *g* Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0708 *g* metallisches Ag, d. i. 51·61% Ag.	
IV. 0·0624 *g* Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0320 *g* metallisches Ag, d. i. 51·60% Ag.	
V. 0·0636 *g* Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0328 *g* metallisches Ag, d. i. 51·57% Ag.	

b) Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verjagt und die restliche Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 142° (sub 14 *mm*) destillierte wieder das früher erwähnte Product, dessen Analyse wieder die Formel $C_{10}H_{22}O_2$ ergab:

0·1734 *g* Substanz gaben 0·2010 *g* Wasser und 0·4374 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
H	12·85	12·64
C	68·8	68·96

Acetylierung des $C_{10}H_{22}O_2$.

4·34 *g* $C_{10}H_{22}O_2$ wurden mit einer gleichen Menge Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid einen ganzen Tag gekocht, dann das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen, mit Soda gewaschen und mit Äther extrahiert;

dann wurde der Äther getrocknet, schließlich verjagt und die Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 145° (18 *mm*) gieng ein Product über, das dem Ausgangsproducte $C_{10}H_{22}O_2$ im Siedepunkte sehr nahe, sonst aber ziemlich unähnlich war. Es war nicht so zähflüssig, hatte auch einen anderen Geruch. Ausbeute 4·5 *g*.

Die Analyse ergab:

0·1114 *g* Substanz gaben 0·0972 *g* Wasser und 0·2672 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}O_4$
H	9·93	10·08
C	65·41	65·12

Das erhaltene Acetat addierte kein Brom. Damit war das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen und somit die Thatsache der Glycolconstitution des $C_{10}H_{22}O_2$ bewiesen; seine Constitution ist dem Valeraldol entsprechend die folgende:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH{-}CH_2{-}CHOH{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{CH}{-}CH \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Zunächst wollte ich jetzt quantitativ feststellen, ob 1 Molecül des $C_{15}H_{30}O_3$ bei der Verseifung 1 Molecül Säure liefert. Hievon überzeugte ich mich durch folgende zwei

quantitative Bestimmungen der Isovaleriansäure.

A. 3·1432 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 10 cm^3 einer titrierten alkoholischen Kalilösung mehrere Stunden am Rückflusskühler unter H-Einleitung gekocht, dann auf 500 cm^3 verdünnt und mit Oxalsäure ($^1/_5$-normal) titriert (Indicator: Phenolphtaleïn).

10 cm^3 KOH verbrauchten vor der Verseifung 127 cm^3 $^1/_5$-Normaloxalsäure, nach der Verseifung 66·5 cm^3 $^1/_5$-Normaloxalsäure. Es haben somit die 3·1432 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ soviel Valeriansäure abgespalten als 60·5 cm^3 $^1/_5$-Normaloxalsäurelösung oder 12·1 cm^3 Normaloxalsäure äquivalent ist, d. i. 1·2342 *g* Isovaleriansäure oder 39·26 % des Substanzgewichtes.

Wenn 1 Molecül $C_{15}H_{30}O_3$ 1 Molecül Isovaleriansäure abspaltet, so beträgt das 39·53% seines Gewichtes.

B. 3·1526 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 10 *cm*³ alkoholischem Kali (titriert) acht Stunden lang unter H-Einleitung am Rückflusskühler gekocht, dann auf 500 *cm*³ verdünnt und mit Oxalsäure ($^1/_5$-normal) titriert (Indicator: Phenolphtaleïn).

10 *cm*³ KOH verbrauchten vor der Verseifung 129·5 *cm*³ $^1/_5$-Normaloxalsäure, nach der Verseifung 71·5 *cm*³ $^1/_5$-Normaloxalsäure. Es haben somit 3·1526 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ soviel Valeriansäure abgespalten als 58·0 *cm*³ $^1/_5$-Normaloxalsäurelösung oder 11·6 *cm*³ Normaloxalsäure äquivalent ist, d. i. 1·1940 *g* Isovaleriansäure oder 37·88% des Substanzgewichtes (berechnet 39·53%.) Diese beiden quantitativen Erweise, dass ein Molecül $C_{15}H_{30}O_3$ 1 Molecül Isovaleriansäure abspaltet, zeigen, dass der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ ein Monoisovaleriansäureester des Glycols sei.

Nun kann es wohl zwei isomere Monoisovaleriansäureester des Glycols geben; im vorliegenden Falle aber dient offenbar die Aldehydkette des Isovaleraldols als Angriffspunkt für ein herantretendes Molecül Valeral und geht dabei CHO in $CH_2O.CO.C_4H_9$ über. Daher muss der Ester sich von der primären Alkoholkette ableiten, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CHOH-\underset{\underset{CH_3\;CH_3}{\overset{|}{CH}}}{CH}-CHO+\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>C-CH_2-CH<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CHOH-\underset{\underset{CH_3\;CH_3}{\overset{|}{CH}}}{CH}-CH_2-O.CO.CH_2-CH<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Nur ein Umstand widersprach der hier angenommenen Constitution des Esters: der erfolglose Acetylierungsversuch. Ein Körper von der Form:

$$C_4H_9.CHOH-\underset{\underset{CH_3\;\;CH_3}{CH}}{CH}-CH_2.O.CO.C_4H_9$$

sollte ein Monoacetat liefern können. Ein früherer Acetylierungsversuch war aber erfolglos gewesen. Gleichwohl gab ich die Hoffnung, ein Acetylderivat doch zu erhalten, nicht auf und versuchte eine andere Art der Acetylierung.

Acetylierung nach Grönewald.[1]

6 *g* $C_{15}H_{30}O_3$ wurden in 35 *g* Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung ein Tropfen concentrierter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigen Stunden Stehens, während dessen die anfangs wasserhelle Flüssigkeit tief braun wurde, goss ich das Reactionsgemisch vorsichtig in Wasser. Dann wurde die sich abscheidende Ölschichte mit Soda und Wasser gewaschen, schließlich getrocknet und destilliert. Siedepunkt des Productes: 150° sub 18 *mm*. In den äußeren Eigenschaften war es dem Ausgangsproducte sehr ähnlich, im Siedepunkte sehr nahe, nur der Geruch war etwas verschieden. Die Analyse ergab:

0·1166 *g* Substanz gaben 0·1075 *g* Wasser und 0·2892 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$	(Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$)
H........	10·24	10·67	(11·63)
C........	67·65	68·0	(69·77)

Diese Zahlen sprachen am ehesten für die Bildung des Monoacetates $C_{17}H_{32}O_4$; ich überzeugte mich aber von der thatsächlichen Bildung des Monoacetates des Esters durch die Verseifung des Acetylierungsproductes und die

quantitative Bestimmung der Säure bei der Verseifung des Acetylderivates.

3·4710 *g* $C_{17}H_{32}O_4$ wurden mit 20 cm^3 alkoholischem Kali (titriert) im Silberkolben durch acht Stunden unter Wasserstoffeinleitung gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, in 500 cm^3 Wasser die rückständige Flüssigkeit aufgenommen und mit $^1/_5$-Normalsäure titriert (Indicator: Phenolphtaleïn).

[1] Archiv Pharm., 228, 124.

20 *cm*³ KOH verbrauchten vor der Verseifung 190 *cm*³ $^1/_5$-Normalsäure, nach der Verseifung 76 *cm*³ $^1/_5$-Normalsäure; die bei der Verseifung an das Kali herangetretene Säuremenge war daher äquivalent 114 *cm*³ $^1/_5$-Normalsäure oder 22·8 *cm*³ Normalsäure. Theoretisch berechnet man für 1 Molecül Essigsäure und 1 Molecül Valeriansäure, d. h. also für 2 Molecüle einbasischer Säure, die aus 1 Molecül Ester bei der Verseifung abgespalten werden, dass 3·4710 *g* Ester ein Quantum Säure an das Kali abgeben, dass 23·14 *cm*³ Normalsäure äquivalent sein muss.

Die sehr annähernde Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Werte lässt keinen Zweifel darüber, dass diesmal die Acetylierung wirklich stattgefunden hat. Übrigens wurde auch der directe Nachweis der Essigsäure neben Valeriansäure erbracht, indem die nach der Verseifung erhaltene, von Alkohol befreite und neutralisierte Flüssigkeit zunächst mit Äther extrahiert und dann einerseits die ätherische, anderseits die wässerige Lösung weiter untersucht wurde.

a) Die ätherische Lösung enthielt das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, wie ich mich nach Entfernen des Äthers und Destillation des Productes überzeugte. Dasselbe hatte nämlich Geruch, Farbe, Consistenz und Siedepunkt des Glycoles, und die Analyse ergab:

0·2844 *g* Substanz lieferten 0·3215 *g* Wasser und 0·7179 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
H	12·56	12·64
C	68·85	68·96

b) Die wässerige Lösung wurde eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und mit Wasserdampf destilliert. Da in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat mitgerissene Schwefelsäure vermuthet werden konnte — was sich auch beim Prüfen mit Chlorbaryum bestätigte —, wurde nochmals destilliert und jetzt erst das Destillat in ein Silbersalz übergeführt, von dem sechs Fractionen erhalten wurden.

Fraction I, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0·8062 *g* Ag-Salz ließen geglüht 0·4154 *g* metallisches Ag, d. h. 51·53% Ag (berechnet für $C_5H_9O_2$ Ag: 51·65%).

Fraction VI, im Vacuum getrocknet:

0·4072 *g* Ag-Salz gaben geglüht 0·2630 *g* metallisches Ag, d. h. 64·59% Ag (berechnet für $C_2H_3O_2$ Ag: 64·65% Ag).

Es ist also neben Isovaleriansäure Essigsäure abgespalten worden, und ist damit bewiesen, dass sich bei der Acetylierung ein Acetat des Valeriansäureglycolesters gebildet hat.

Durch die vorstehende Untersuchung glaube ich, den Nachweis erbracht zu haben, dass jenes dritte Condensationsproduct des Isovaleraldehyds, das bei 146° sub 18 *mm* siedet, thatsächlich ein Monoisovaleriansäureester des Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6-Dimethyl ist von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle CH-CH_2-CHOH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3\quad CH_3}{\displaystyle \diagup\;\diagdown}}{\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{CH}}}-CH_2.O.CO.CH_2-CH\Big\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Diese Mittheilungen kann ich nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben an dieser Stelle nochmals meinen innigsten Dank auszusprechen für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und den freundlichen Rath, mit dem er meine Untersuchungen förderte.

Auch Herrn Dr. C. Pomeranz danke ich herzlichst für die Unterstützungen und Rathschläge, die er mir bei meiner Arbeit zutheil werden ließ.

XIII. SITZUNG VOM 23. MAI 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. III. Heft IX und X (November und December 1900).

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt eine Arbeit von Herrn Dr. M. Radaković in Innsbruck vor, betitelt: »Bemerkungen zur Theorie des ballistischen Pendels«.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet vier Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

I. »Über Tetrahydrobiphenylenoxyd«, von Herrn stud. phil. Otto Hönigschmid.
II. »Zur Kenntnis der Naphtaldehydsäure«, von Herrn stud. phil. Josef Zink.
III. »Über die Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd«, von den Herren G. Goldschmiedt und Hans Krzmař.
IV. »Über Esterbildung bei Pyridinpolycarbonsäuren«, von Herrn Dr. Hans Meyer.

Das c. M. Herr Prof. R. Hoernes in Graz übersendet eine Mittheilung über *Congeria Oppenheimi* und *C. Hilberi*, zwei neue Formen der »*Rhomboidea*-Gruppe« aus den oberen pontischen Schichten von Königsgnad (Királykegye) nebst Bemerkungen über daselbst vorkommende Limnocardien und Valenciennesien.

Das c. M. Herr Hofrath E. Zuckerkandl übersendet folgende zwei Arbeiten:

I. »Zur Morphologie des Musculus ischiocaudalis«. Zweiter Beitrag.
II. »Zur Entwickelung des Balkens und des Gewölbes«.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht drei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate«, von den Herren J. Herzig und P. Wengraf.

II. »Über Condensationen des Isonicotinsäureesters«, von Herrn Dr. R. Tscherne.

III. »Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons«, von Herrn E. Brezina.

Das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter überreicht folgende drei Abhandlungen über Fallwinde:

I. »Experimente zum Föhn«, von Herrn Prof. Dr. Paul Czermak in Innsbruck;

II. »Einfluss der Bora auf den täglichen Gang einiger meteorologischer Elemente«, von Herrn Eduard Mazelle in Triest;

III. »Über den täglichen Gang der meteorologischen Elemente bei Nordföhn«, von Herrn Dr. Robert Klein, Districtsarzt in Tragöss.

Herr Dr. Franz Kühnert, Privatdocent für chinesische Sprache an der Universität Wien, legt folgende Abhandlung vor: »Über die von den Chinesen Teh-Sing oder Tugendgestirn genannte Himmelserscheinung«.

Herr J. Halban legt eine im Physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte, von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften subventionierte Arbeit vor, betitelt: »Ovarium und Menstruation«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Largaiolli V., Dr., I pesci del Trentino e nozioni elementari intorno all' organismo allo svilluppo ed alle funzioni della vita del pesce. Vol. I, parte generale. Trento, 1901. 8°.

Über Tetrahydrobiphenylenoxyd

von

stud. phil. **Otto Hönigschmid.**

Aus dem Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Das Biphenylenoxyd hat sich, wie Hoffmeister[1] gezeigt hat, als eine äußerst beständige Verbindung erwiesen. Phosphorpentachlorid wirkt auf dasselbe erst bei 220° C. und dann chlorierend ein. Jodwasserstoff bleibt selbst bei zehnstündigem Erhitzen bis auf 250° ohne alle Einwirkung. Auch durch Destillation über Zinkstaub wird es nicht verändert und ebensowenig, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen gefunden habe, durch die Kalischmelze. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, Hydroproducte des Biphenylenoxydes darzustellen und deren Verhalten gegen verschiedene Agentien zu untersuchen, in der Erwartung, dass, wenn die Hydrierung so verlaufen sollte, dass einer oder beide Benzolkerne zu einer hydroaromatischen Seitenkette des Furanringes reduciert würden, die Aufspaltung des Furanringes eher möglich sein werde, da ja bekanntlich die substituierten Furan- und Hydrofurankörper einer Ringsprengung keinen besonderen Widerstand entgegensetzen. Es sei da nur auf die diesbezüglichen Arbeiten von Marckwald,[2] Kehrer und Igler,[3] Harries[4] und anderen hingewiesen.

[1] Ann. 159, 212.
[2] Ber., 20, 2811; 21, 1398.
[3] Ber., 32, 1176.
[4] Ber., 31, 37.

Da in dem soeben ausgegebenen Hefte[1] der Berliner Berichte eine Arbeit[2] von G. Krämer und R. Weissgerber »Über Biphenylenoxyd aus Steinkohlentheer und das daraus erhältliche Biphenol« angekündigt wird, so sehe ich mich veranlasst, meine im folgenden näher beschriebenen Untersuchungen, obwohl sie noch nicht ganz zum Abschlusse gelangt sind, jetzt schon zu publicieren.

Ich habe größere Mengen Diphenylenoxyd nach der Vorschrift von Galewsky[3] durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd dargestellt. Die Destillation wurde in mit Bildhauerthon beschlagenen Retorten vorgenommen, welche sich bei dieser Gelegenheit sehr bewährten;[4] sie vertragen selbst die höchsten, mit dreifachem Bunsenbrenner erreichbaren Temperaturen, ohne zu springen und gestatten die Beobachtung der Reaction, was wegen des unvermeidlichen Schäumens in diesem Falle sehr wichtig ist. Vom Rohdestillate wurde der bis circa 200° siedende Antheil, der zum größten Theile aus Phenol bestand, dem nur geringe Mengen von Diphenylenoxyd beigemischt waren, abdestilliert. Von 200° steigt die Temperatur rasch auf 280° und es destilliert fast reines Biphenylenoxyd bis gegen 300° C. Von da an bis zur Thermometergrenze geht beinahe nichts über, dann ein dickflüssiges Öl, welches nicht zum Festwerden zu bringen war. Aus diesem Öl ließ sich durch Extraction mit Alkohol ein Körper in geringer Menge isolieren, der

---

[1] Ber., 34, Heft 7, S. I.

[2] In der obenerwähnten Arbeit von Krämer und Weissgerber, welche während der Correctur dieser Abhandlung erschienen ist (Bd. 34, 1662), zeigen die genannten Autoren, dass Biphenylenoxyd in der Kalischmelze bei 280—300° *o-o*-Biphenol liefert. Es heißt bezüglich dieser Reaction: »Anfangs begegnete diese Aufgabe den größten Schwierigkeiten«. Da ich den eingangs erwähnten Versuch der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Biphenylenoxyd nur einmal mit 5 *g* Substanz ausgeführt habe, ist es wohl zu entschuldigen, dass ich die Bildung von Biphenol nicht zu constatieren imstande war.

[3] Ann., 264, 189.

[4] Zu diesem Zwecke werden die Retorten in mit Wasser aufgeschlemmtem Bildhauerthon etwa bis zur Hälfte des Retortenbauches eingetaucht und dann so viel als möglich von dem anhaftenden Schlamme befreit, so dass sie nach dem Trocknen mit einer dünnen, gleichmäßigen Thonschichte bedeckt erscheinen, welche die directe Berührung des Glases mit der Flamme verhindert und doch wieder nicht viel Wärme absorbiert.

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen weißen Nadeln erhalten wurde und den Schmelzpunkt von 174° C. zeigte, außerdem ein zweiter, der bei 270° schmilzt, vorläufig aber noch nicht untersucht wurde.

Der bei 174° schmelzende Körper wurde zuerst von Behr und van Dorp[1] und gleichzeitig von Graebe[2] bei der Darstellung von Biphenylenoxyd aus Phenol und Bleioxyd beobachtet. Die beiden erstgenannten Forscher analysierten den Körper und gelangten zur Formel $C_{13}H_8O_2$ für denselben; sie stellten daraus auch ein bei 212° schmelzendes Dibromproduct dar. Die Übereinstimmung des Schmelzpunktes sowie der übrigen Eigenschaften des fraglichen Körpers und seines Bromproductes mit denen des Xanthons, respective des später von Perkin[3] dargestellten Dibromxanthons, veranlassten vermuthlich Richter,[4] denselben als Xanthon anzusprechen, mit welchem er auch zweifellos identisch ist.

Die bei der fractionierten Destillation des Rohdestillates unter 200° C. siedenden Antheile wurden von neuem mit Bleioxyd destilliert und so, obwohl die Ausbeute, welche Galewsky zu 15% vom angewendeten Phenol angibt, zwar erreicht, aber nicht überschritten wurde, doch aus 1 *kg* Phenol thatsächlich circa 250 *g* Biphenylenoxyd gewonnen. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert und sofort rein vom Schmelzpunkte 81° C. erhalten. Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung wurde in Übereinstimmung mit Goldschmiedt und Schmidt[5] zu 94° C. gefunden.

Reduction des Biphenylenoxydes.

20 *g* der Substanz wurden in circa 120 cm^3 absolutem Alkohol gelöst. In die siedende Lösung wurden 60 *g* in Stücke geschnittenes Natrium ziemlich rasch eingetragen. Sobald die Reaction träge zu werden begann oder die Natriumstücke sich mit einer Kruste von Äthylat bedeckten, wurde siedender

[1] Ber., 7., 398.
[2] Ann., 174, 190.
[3] Soc., 43, 193.
[4] J. pr., 28, 274.
[5] Monatshefte für Chemie, 2, 14.

absoluter Alkohol zugesetzt. Nachdem die Operation rasch zu Ende geführt worden war, wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es setzte sich ein schweres, farbloses Öl ab, von welchem jetzt decantiert werden konnte. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Es gieng constant bei 268 bis 269° C. über; in der Retorte blieb ein minimaler Rückstand. Die Analyse dieses Öles, welches selbst bei —16° C. nicht erstarrte, ergab folgende Zahlen, aus welchen sich die Procentzahlen berechnen, die der Formel eines Tetrahydrobiphenylenoxydes entsprechen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

I. 0·1654 *g* Substanz lieferten 0·1051 *g* H_2O, 0·5055 *g* CO_2.
II. 0·2282 *g* Substanz lieferten 0·1436 *g* H_2O, 0·6973 *g* CO_2.
III. 0·1663 *g* Substanz lieferten 0·1058 *g* H_2O, 0·5079 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{12}O$
	I	II	III	
C	83·35	83·33	83·30	83·74
H	7·06	6·99	7·06	6·97

Verwendet man zur Reduction geringere Mengen Natrium, etwa auf 20 *g* Oxyd nur 30 *g* des Metalles, so erhält man ein Öl, das nicht ganz constant siedet. Es steigt vielmehr der Siedepunkt allmählich von 269 bis 277°. In einer Kältemischung erstarrt dieses Product zu einem dicken Krystallbrei, von welchem ein Öl abgesaugt werden kann, das nach nochmaligem Ausfrieren und Absaugen nicht mehr erstarrt, sondern nur eine minimale Trübung zeigt, bei der Siedetemperatur des Tetrahydrobiphenylenoxydes übergeht und im wesentlichen auch als solches anzusehen ist. Die am Filter zurückbleibenden Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind, bei 43° C. Dieser Schmelzpunkt ändert sich selbst bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr. Hingegen kann durch mehr als zwanzigmaliges Umkrystallisieren der Pikrinsäureverbindung, deren Schmelzpunkt zuerst bei 68° beobachtet wurde, ein kleiner

Antheil derselben, und zwar der schwerst lösliche bis auf die Schmelztemperatur von 91° C. gebracht werden, und das daraus durch Zersetzung mit Ammoniak gewonnene Product schmilzt dann bei 65° C. Auch die Sublimation der Substanz führt nicht zu einer weiteren Erhöhung des Schmelzpunktes. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, dass hier neben Diphenylenoxyd ein festes Dihydroproduct vorliegt, worauf ja auch die Analyse der bei 43° schmelzenden Substanz hinweisen würde, welche ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O$	Berechnet für $C_{12}H_{10}O$
C........	85·1	85·7	84·7
H........	5·76	4·7	5·9

Das reine Tetrahydrobiphenylenoxyd löst sich sehr leicht in den meisten gebräuchlichen Solventien, so in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin u. s. w., nicht aber in Wasser. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, und bei Wasserzusatz scheidet sich ein blauviolettes Öl ab. Diese Reaction ist sehr charakteristisch, da selbst geringe Mengen des Reductionsproductes dadurch agnosciert werden können.

Die Pikrinsäureverbindung des Tetrahydrobiphenylenoxydes, welche man durch Vereinigung concentrierter Lösungen von 1 Molecül des Hydrokörpers mit 1 Molecül Pikrinsäure erhält, krystallisiert in schönen orangegelben Nadeln. Der Schmelzpunkt des bis zur Constanz desselben umkrystallisierten Präparates liegt bei 91° C. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung aus 1 Molecül Kohlenwasserstoff und 1 Molecül Pikrinsäure besteht.

I. 0·2058 *g* Substanz gaben 0·409 *g* CO_2 und 0·0741 *g* H_2O.
II. 0·1640 *g* Substanz gaben 16 *cm*² N, $t = 21°$, $B = 744$.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_8N_3$
C........	54·50	—	53·86
H........	4·00	—	3·73
N........	—	10·58	10·47

Verhalten des Tetrahydrobiphenylenoxydes gegen oxydierende Agentien.

Oxydation durch Kaliumpermanganat. Bei Behandlung des Tetrahydrobiphenylenoxydes mit überschüssiger 5%-Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur wird Diphenylenoxyd regeneriert.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat. 50 *g* Ätzkali wurden in einem Silberkolben geschmolzen und zur Entfernung der Hauptmenge des enthaltenen Wassers einige Zeit erhitzt. Darauf wurden in die etwas abgekühlte Masse 5 *g* Tetrahydrobiphenylenoxyd eingetragen und unter Rückflusskühlung circa eine Stunde lang über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in Wasser gelöst, wobei sie mit brauner Farbe, bis auf geringe Mengen eines Öles, in Lösung geht, welches sich als unverändertes Reductionsproduct erwies. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen und zu seiner vollständigen Entfernung Wasserdampf durch die alkalische Lösung geleitet. Diese schied beim Ansäuern ein braunes Öl ab, welches bei Abkühlung erstarrte.

Die Substanz geht bei der Destillation mit Wasserdampf vollkommen farblos über, während in der sauren Lösung geringe Mengen einer dunkelgefärbten harzigen Masse zurückbleiben. Das ölige Destillationsproduct wurde im Vacuum destilliert und gieng bei 14 *mm* Druck constant bei 145° C. über. Bei gewöhnlichem Barometerstande siedet es bei 275° C. Es krystallisiert aus niedrig siedendem Petroläther in schönen, harten, farblosen Nadeln und schmilzt bei 56° C. Ausbeute circa 20% vom angewendeten Reductionsproducte.

Die Analyse deutet auf die Formel $C_{12}H_{10}O$ hin:

0·2220 *g* Substanz liefern 0·6875 *g* CO_2 und 0·1193 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O$
C	84·4	84·7
H	5·97	5·9

Das Ergebnis der Analyse, sowie die beobachtete Löslichkeit der Substanz in KOH legte die Vermuthung nahe, dass man es im vorliegenden Falle mit einem Oxybiphenyl zu thun habe. Der Körper zeigt auch in der That die Liebermann'sche Phenolreaction. Der niedrige Schmelzpunkt ließ von den drei Isomeren nur die Orthoverbindung als möglich erscheinen. *o*-Oxybiphenyl wurde von Graebe[1] und von Hirsch[2] auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Graebe erhielt es beim Erhitzen der Salze der 2, 2'-Oxybiphenylcarbonsäure mit Kalkhydrat und führt an, dass es in seinem Laboratorium auch aus dem *o*-Aminobiphenyl[3] dargestellt worden sei. Vermuthlich kam hiebei *o*-Aminobiphenyl zur Verwendung, welches Graebe durch Hoffmann'schen Abbau aus dem Amide der *o*-Biphenylcarbonsäure bereitet hatte.[4] In beiden Fällen fand er den Schmelzpunkt des Oxybiphenyls bei 53° C. Hirsch gieng ebenfalls vom *o*-Aminobiphenyl aus, für dessen Darstellung er an einem anderen Orte[5] eine eigene Vorschrift angibt. Den Schmelzpunkt des Oxybiphenyls gibt er zu 67° C. an. Diese große Schmelzpunktsdifferenz lässt sich durch eine Verunreinigung des *o*-Productes mit einem *m*- oder *p*-Isomeren erklären, was umso wahrscheinlicher erscheint, als die Firma Dr. F. v. Heyden Nachfolger[6] in einer Patentbeschreibung von der Anwendung von *o*-Oxybiphenyl spricht, dessen Schmelzpunkt sogar zu 80° C. angegeben wird.

Um diese weit auseinandergehenden Angaben zu prüfen, stellte ich *o*-Aminobiphenyl nach den zwei vorliegenden Vorschriften dar. Ich schlug zunächst denselben Weg ein wie Graebe, gelangte aber zu dem Amide der *o*-Biphenylcarbonsäure, indem ich in folgender Weise verfuhr:

17 *g* *o*-Biphenylcarbonsäure wurden nach dem Verfahren, welches Meyer[7] im hiesigen Laboratorium so vorzügliche

---

1 Ann., 284, 319.
2 D. R. P. Kl. 22, Nr. 58001.
3 Nähere Angaben finden sich in der Literatur nicht vor.
4 Ann., 279, 266.
5 Ber., 23, 3705.
6 D. R. P. Kl. 12, Nr. 61125.
7 Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

Dienste bei der Darstellung der Chloride der Pyridincarbonsäuren geleistet hat, und von welchem er dann auch zeigte, dass es in allen Körperclassen vortheilhafte Verwendung finden kann,[1] durch Erhitzen mit der gleichen Menge Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Graebe[2] gibt an, dass sich das Chlorid dieser Säure schon bei 60 bis 70° C. zersetze, doch verträgt die Substanz das Erhitzen mit Thionylchlorid bis auf die Siedetemperatur desselben, i. e. 78° C., ohne sich zu zersetzen, was daraus hervorgeht, dass beim Eingießen des Rohproductes in mit Eis und Kochsalz gekühltes, concentriertes, wässeriges Ammoniak das Säureamid in quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Dieses, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort rein erhalten wurde, wurde weiter zum Amin abgebaut und letzteres durch Diazotierung in das entsprechende Phenol übergeführt. Das so erhaltene *o*-Oxybiphenyl hatte einen Stich ins Gelbliche; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther thatsächlich bei 52 bis 53°, wie Graebe angibt. Doch zeigte es sich, dass diese Schmelzpunktsdifferenz veranlasst werde durch die Anwesenheit eines bromhaltigen Körpers, welcher weder durch wiederholtes Umkrystallisieren, noch durch Destillation von dem Phenol zu entfernen ist. Das Oxybiphenyl wurde deshalb in Alkali gelöst, wobei ein Öl zurückbleibt, welches durch Destillation mit Wasserdampf von dem Phenol getrennt wurde. Aus der alkalischen Lösung wurde das *o*-Oxybiphenyl nunmehr rein weiß erhalten, und es schmolz auch thatsächlich bei 56° C. Auch ein Gemisch meines und des nach Graebe bereiteten Präparates zeigte denselben Schmelzpunkt.

Sodann wurde nach der Vorschrift von Hirsch *o*-Aminobiphenyl dargestellt und dieses durch Diazotierung in das entsprechende *o*-Oxybiphenyl verwandelt, welches nach mehrmaliger Reinigung durch Destillieren mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Petroleumäther gleichfalls den Schmelzpunkt 56° C. zeigte.

---

[1] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1901, Heft X, S. 102.

[2] L. c.

Zur weiteren Identificierung wurde noch das übrigens nicht bekannte Acetylproduct aus beiden Präparaten dargestellt.

o-Oxybiphenylacetat. 1 Theil *o*-Biphenylol und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat werden mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung solange erhitzt, bis sich alles gelöst hat, was nach einigen Minuten der Fall ist. Das erkaltete Reactionsgemisch wird in Wasser gelöst, wobei sich das Acetylproduct als bald erstarrendes Öl abscheidet. Es ist in allen Solventien sehr leicht löslich und wird am besten aus Petroleumäther umkrystallisiert und dadurch sofort analysenrein erhalten. Es krystallisiert in schönen, weichen und farblosen Nadeln, welche zu Krystalldrusen angeordnet sind. Die Beobachtungen bei den Acetaten verschiedener Provenienz stimmten vollkommen überein.

Acetylbestimmung (Verseifungsmethode):

0·4960 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 0·12978 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2$
$C_2H_4O_2$	28·0	28·3

Äther des *o*-Oxybiphenyls.

Äthyläther. 2 *g* *o*-Biphenylol werden unter Druck einer circa 8 *cm* langen Quecksilbersäule so lange am Wasserbade mit Jodäthyl und Natriumäthylat zum Sieden erhitzt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert. Durch Versetzen des Reactionsgemisches mit Wasser wird der gebildete Äther zur Abscheidung gebracht, in Äthyläther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Er siedet bei 276° C. und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei 34° C. Man erhält ihn aus diesem Lösungsmittel in kurzen glasglänzenden Prismen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, unlöslich in Wasser.

0·2091 *g* Substanz gaben 0·2455 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_6H_4OC_2H_5$
C_2H_5O ...	22·44	22·73

Methyläther. Derselbe wird in gleicher Weise wie der Äthyläther bereitet. Er siedet bei 274° C. und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei 29° C. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen glasglänzenden Prismen ab. Die geschmolzene Substanz erstarrt in über Centimeter langen, flachen Tafeln von rhombischem Querschnitte.

0·3038 *g* Substanz gaben 0·3683 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5—C_6H_4OCH_3$
CH_3O	16·03	16·85

Verhalten des Tetrahydrobiphenylenoxydes gegen Brom.

Bamberger und Lodter[1] haben das Verhalten des Tetrahydrobiphenyls und anderer hydrierter Kohlenwasserstoffe gegen Brom studiert und dabei gefunden, dass diese durch leichte Bromadditionsfähigkeit ausgezeichnet sind und bei Abspaltung von Bromwasserstoff durch Behandlung mit alkoholischem Kali, in weniger hydrierte übergehen. Die beiden genannten Forscher glauben in diesem Vorgange eine allgemeine Reaction auf partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben. Es erschien nun interessant, auch das Verhalten meines Hydroproductes gegen Brom zu untersuchen. Ich mache jedoch darauf aufmerksam, dass die im folgendem beschriebenen Versuche noch nicht abgeschlossen sind, und sobald mir größere Quantitäten des Tetrahydrobiphenylenoxydes zur Verfügung stehen werden, im größeren Maßstabe fortgesetzt werden sollen. Ich verfuhr genau nach der von Bamberger und Lodter l. c. angegebenen Vorschrift.

7 *g* (1 Molecül) Hydroproduct wurden in Chloroform gelöst und zu der Lösung unter Kühlung mit Eis und Kochsalz 7 *g* (1 Molecül) Brom, gelöst in Chloroform, zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort veilchenblau, und diese Färbung vertiefte sich, je mehr Brom zugesetzt wurde. Gegen Schluss der Reaction entweicht Bromwasserstoff, ein Zeichen, dass auch hier, wie bei den meisten von Bamberger und Lodter untersuchten partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen, Substitutions-

[1] Ber., 21, 843.

vorgänge mit der Addition Hand in Hand gehen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das ölige Product, welches leider nicht analysiert werden konnte, da es bei der Destillation Bromwasserstoff abspaltet und auch nicht in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen war, in Äther aufgenommen und zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Broms mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, wobei sich fast augenblicklich ziemlich bedeutende Mengen Bromkalium abscheiden. In die alkoholische Lösung wurde Wasserdampf eingeleitet, welcher das Reactionsproduct in schwach gelblichen Öltropfen fortführt. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Unter Entweichen von etwas Bromwasserstoff destilliert bei circa 278° ein farbloses Öl, welches wahrscheinlich als Dihydrodiphenylenoxyd anzusehen sein wird. Da die Ausbeute sehr schlecht ist, so konnte bisher keine genügende Menge analysenrein von ganz constantem Siedepunkte erhalten werden. Über 280° geht ein Product über, welches bald erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 81° C. hat; es ist unzweifelhaft als Biphenylenoxyd anzusprechen, dessen Entstehung bei der Destillation durch die Zersetzung der Bromsubstitutionsproducte, auf deren Bildung bei der Bromierung schon oben hingewiesen wurde, leicht verständlich ist.

Über die Structur des Tetrahydrobiphenylenoxydes ist es vorläufig kaum möglich, Bestimmtes zu sagen.

Das Tetrahydrocarbazol, dem die Structurformel

CH_2

CH_2

CH_2

NH CH_2

zukommt, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kali in α-Indolcarbonsäure, wie Zanetti[1] gezeigt hat, über. Wollte

[1] Ber., 26, 2006.

man diese Erfahrung ohneweiteres auf meinen Fall anwenden, so wäre der Schluss zu ziehen, dass in dem Tetrahydrobiphenylenoxyd die Hydrierung in anderer Weise erfolgt sei, denn hier wird bei der gleichen Reaction nicht unter Bildung von Cumaryl-di- oder mono-carbonsäure ein Benzolring, sondern der Furfuranring gespalten. Anderseits scheint aber gerade die Hydrierung an jenen Kohlenstoffatomen, welche zwei Ringen gemeinschaftlich sind, nicht leicht vor sich zu gehen. Das Cumaron z. B. addiert nach den Versuchen Alexander's[1] zunächst zwei Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocumaron,

CH_2

CH_2

O

daneben bildet sich durch Aufnahme von noch zwei Wasserstoffatomen *o*-Äthylphenol; es scheint sich also der Reduction unter Sprengung des dihydrierten Furfuranringes ein geringerer Widerstand darzubieten, als der einfachen Addition von zwei Wasserstoffatomen an eine doppelte Bindung des Benzol-, beziehungsweise Furfuranringes. Auf Grund dieser Thatsachen müsste man es für wenig wahrscheinlich halten, dass die doppelten Bindungen des Furfuranringes im Biphenylenoxyd bei der Hydrierung betheiligt sind und die Ansicht, dass die Reduction in analoger Weise erfolgt, wie beim Carbazol, gewinnt einigermaßen an Wahrscheinlichkeit. Weitere Versuche werden hoffentlich über diesen Punkt die gewünschte Aufklärung verschaffen.

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit begann ich auch bereits mit dem Studium der dem Diphenylenoxyd analogen Dinaphtylen- und Phenylennaphtylenoxyde und ihrer Reductionsproducte.

[1] Ber., 25, 2409.

Zu diesem Zwecke gieng ich zunächst daran, einige der zuerst von v. Arx,[1] Knecht und Unzeitig[2] in Gemeinschaft mit Graebe[3] bereiteten Oxyde darzustellen. Dabei machte ich einige Beobachtungen, welche nicht mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen, was zunächst aufgeklärt werden musste.

Als ich nämlich zur Darstellung des α-Naphtylenphenylenoxydes genau nach den Angaben von v. Arx[4] verfuhr, erhielt ich in etwa fünf- bis sechsprocentiger Ausbeute der angewandten Phenole ein in Alkohol unlösliches und trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Benzol, unter Behandlung mit Thierkohle, noch ganz schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Product, bei welchem der von v. Arx für α-Naphtylenphenylenoxyd angegebene Schmelzpunkt 178 bis 179° beobachtet wurde. Die Substanz zeigte in ihrem Verhalten völlige Übereinstimmung mit dem vom genannten Autor beschriebenen α-Naphtylenphenylenoxyd, und ich habe sie daher, ohne sie zu analysieren, in amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduciert, wobei ich in folgender Weise vorgieng:

15 *g* des Oxydes wurden in 250 *g* absolutem Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung 25 *g* Natrium rasch eingetragen. Die ganze Operation wurde bei der Siedetemperatur des Amylalkohols ausgeführt. Nach Beendigung der Reaction, die nicht ganz dreiviertel Stunden in Anspruch nahm, wurde die etwas abgekühlte Lösung zur Zersetzung des Natriumamylats mit Wasser versetzt. Die alkalische, wässerige Flüssigkeit wurde durch den Scheidetrichter getrennt und der aus dem Amylalkohol sich ausscheidende krystallinische Körper konnte aus Äthylalkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in schönen, farblosen und schwach bläulich fluorescierenden Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt 128° C. auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht verändert wurde.

Mehrere Analysen dieses Körpers gaben untereinander ganz übereinstimmende Zahlen, welche aber nicht der Zu-

---

[1] Ber., 13, 1726.

[2] Ber., 13, 1724.

[3] Ann., 209, 141.

[4] L. c.

sammensetzung eines Hydronaphtylenphenylenoxydes entsprachen.

Die Resultate seien im folgenden angeführt:

I. 0·2231 *g* Substanz gaben 0·7074 *g* CO_2 und 0·1464 *g* H_2O.
II. 0·2671 *g* Substanz gaben 0·8500 *g* CO_2 und 0·1711 *g* H_2O.
III. 0·2055 *g* Substanz gaben 0·6554 *g* CO_2 und 0·1344 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{20}H_{20}O$	$C_{16}H_{16}O$
C	86·47	86·7	86·98	86·9	85·7
H	7·29	7·12	7·26	7·2	7·1

Die gefundenen Zahlen wiesen vielmehr insgesammt auf die Formel $C_{20}H_{20}O$ hin, welche einem Octohydrodinaphtylenoxyde entsprechen würde. Ich hätte demnach bei der Destillation des Phenolgemisches hauptsächlich Dinaphtylenoxyd, neben geringen Mengen Diphenylenoxyd, aber kein Phenylennaphtylenoxyd erhalten. Diphenylenoxyd konnte ich nach dem Auskochen des Naphtylenoxydes mit Alkohol aus der alkoholischen Lösung isolieren und durch Sublimation bei Wasserbadtemperatur und durch den Schmelzpunkt 81° C. thatsächlich als solches agnoscieren, während v. Arx[1] ausdrücklich sagt: »Diphenylenoxyd und Dinaphtylenoxyd entstehen bei dieser Reaction nicht oder nur in sehr geringer Menge; es gelang mir nicht, dieselben nachzuweisen.«

Dieser Befund veranlasste mich, auf die Untersuchung des erhaltenen Oxydes näher einzugehen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2200 *g* Substanz gaben 0·7222 *g* CO_2 und 0·0918 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{20}H_{12}O$	$C_{16}H_{10}O$
C	89·53	89·55	88·07
H	4·63	4·48	4·58

[1] Ann., 209, 142.

Ich stellte auch die Pikrinsäureverbindung dar und fand deren Schmelzpunkt zu 172 bis 173° C., während Knecht und Unzeitig ihn in ihrer ersten[1] Publication für das Pikrat des α-Dinaphtylenoxydes mit 167°, in der zweiten[2] hingegen mit 171° angeben, ohne diese Differenz aufzuklären, nachdem inzwischen Merz und Weith als Schmelztemperatur für denselben Körper 172 bis 173° C. beobachtet hatten.

Die Analyse des Pikrates bestätigt meine Vermuthung, dass ich in dem vorliegenden Falle α-Dinaphtylenoxyd in den Händen hatte.

I. 0·2063 *g* Substanz gaben 0·4009 *g* CO_2 und 0·0467 *g* H_2O.
II. 0·0537 *g* Substanz gaben 5·8 cm^3 N bei $t = 22°$ und $B = 741$ *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{12}O.2(C_6H_3O_7N_3)$
C	53·00	—	52·89
H	2·52	—	2·48
N	—	11·90	11·57

Weiter versuchte ich noch nachzuweisen, dass das erhaltene Reductionsproduct thatsächlich ein Octohydroderivat des α-Dinaphtylenoxydes sei, indem ich reines α-Dinaphtylenoxyd der Reduction unterwarf. Zu diesem Zwecke bereitete ich letzteres durch Destillation von α-Naphtol mit Bleioxyd unter Ausschluss von Phenol und reducierte es in der oben angegebenen Weise. Ich erhielt auch hier einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften mit dem zuerst erhaltenen Hydroproducte übereinstimmte und ebenfalls bei 128° C. schmolz, welche Schmelztemperatur auch für ein Gemisch der beiden Präparate beobachtet worden ist.

Da ich aber bei der Darstellung des angeblichen α-Naphtylenphenylenoxydes in einem Punkte von der von v. Arx angegebenen Vorschrift abweichend statt aus Kupferretorten

---

[1] Ber., 13, 1724.
[2] Ann., 209, 136 Ber., 14, 195.

aus Glasretorten destillierte, so brachte ich später ebenfalls Kupferretorten zur Anwendung, ohne zu einem anderen Resultate zu gelangen.

Die früher genannten Autoren haben ursprünglich für Naphtylenphenylenoxyd und Dinaphtylenoxyd, sowie für deren Pikrate Schmelzpunkte angegeben, die nur um 2° differierten; später wurden für Dinaphtylenoxyd und dessen Pikrat höhere Schmelzpunkte constatiert, während Naphtylenphenylenoxyd nicht mehr Gegenstand der Untersuchung gewesen zu sein scheint.

Ich muss daher annehmen, dass das angebliche α-Naphtylenphenylenoxyd nichts anderes gewesen sei, als α-Dinaphtylenoxyd, wobei es allerdings nicht recht verständlich wäre, dass die Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducte bei der Analyse für Derivate des Naphtylenphenylenoxydes gut stimmende Zahlen lieferten. Ich bin jetzt mit der Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffe in Kürze darüber Aufklärung verschaffen zu können.

Anfügen möchte ich noch, dass ich bereits mit dem Studium des Verhaltens meines Octohydro-α-Dinaphtylenoxydes in der Kalischmelze begonnen und gefunden habe, dass, wenn man in gleicher Weise wie beim Tetrahydrodiphenylenoxyd arbeitet, keine Einwirkung stattfindet. Die weitere Bearbeitung dieses Themas behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei meinen Arbeiten durch Rath und That unterstützte, sowie auch der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen«, welche mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit durch Gewährung einer Subvention ermöglichte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Über Esterbildung bei Pyridinpolycarbonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Wie ich in einer Mittheilung[1] »Über Säurechloride der Pyridinreihe« bereits erwähnt habe, werden die Orthodicarbonsäuren des Pyridins von Thionylchlorid glatt in die entsprechenden Anhydride übergeführt. Da aus diesen Anhydriden bekanntlich leicht die sauren Ester erhältlich sind, lag es nahe, zu versuchen, aus letzteren durch abermalige Einwirkung von $SOCl_2$ die Esterchloride darzustellen.

Aus diesen mussten sich dann mittels des zugehörigen Alkohols die einfachen, mit anderen Alkoholen aber gemischte, neutrale Ester darstellen lassen.

Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben sich als durchaus erfolgreich erwiesen, und hat es sich gezeigt, dass man auf dem angedeuteten Wege mühelos die bisher in der Pyridinreihe vollkommen unbekannten, in der Benzolreihe nur sehr ungenügend studierten Estersäurechloride und gemischten Ester darstellen kann.

Was zunächst das Verhalten von Thionylchlorid gegen die Carboxalkylgruppe anbelangt, so wurden Benzoesäure-, Picolinsäure- und Bernsteinsäure-Äthylester ebensowenig wie Veratrumsäure- und Nicotinsäure-Methylester, selbst bei andauerndem Kochen angegriffen. Man kann daher sicher sein,

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 117 (1901).

dass keine Verseifung der bereits alkylierten Carboxyle eintreten werde.

Die Darstellung von Estersäurechloriden wurde nun zuerst an der Phtalsäure ausprobiert.

Darstellung von Phtalsäuremethylesterchlorid.

Der zu dem Versuche nothwendige saure Phtalsäureester kann leicht durch einstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid mit der zehnfachen Menge Methylalkohol gewonnen werden. Man dampft auf dem Wasserbade ein und bringt den zurückbleibenden Syrup durch Abkühlen zur Krystallisation. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Benzol ist die Estersäure rein und zeigt den constanten Schmelzpunkt 83°. Mit Thionylchlorid reagiert die Substanz schon in gelinder Wärme rasch und glatt. Das Reactionsproduct nach der im Vacuum vorgenommenen Verjagung des überschüssigen $SOCl_2$ bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl, das beim Abkühlen auf —18° zähe wird, ohne zu erstarren.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht der Körper langsam nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-Cl\\ COOCH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad\; > O\\ CO\end{cases} + \begin{matrix}Cl\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

unter Abspaltung von Chlormethyl in Phtalsäureanhydrid über, das in schönen langen Nadeln auskrystallisiert. Auch beim längeren Stehen, bei Zimmertemperatur, trübt sich das Estersäurechlorid und scheidet Krystalle aus.

Mit Phtalsäuremonoäthylester wurde ein ganz analoges Product erhalten. Während es nun Zelinsky[1] nicht gelungen ist, mittels Phosphorpenta- oder -Trichlorid, selbst unter Anwendung von Verdünnungsmitteln, zu halbwegs reinem Phtalsäureäthylesterchlorid zu gelangen, ist das mittels $SOCl_2$ erhaltene Product sofort nahezu analysenrein.

---

[1] Ber., 20, 1010.

Da eine Chlorbestimmung infolge eventuell in dem Präparate noch erhaltener Spuren von $SOCl_2$ — den letzten Rest desselben bei Zimmertemperatur aus einer Flüssigkeit zu entfernen ist sehr schwierig — nicht zuverlässig erschien, wurde der Methoxylgehalt der Substanz ermittelt.

0·234 *g* Phtalsäureäthylesterchlorid gaben 0·250 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	21·2	20·6

Das Jodsilber war nur schwach dunkel gefärbt, ein Beweis, dass nur noch sehr geringe Mengen von Schwefel vorhanden waren.

Übergießt man das Äthylesterchlorid mit C_2H_5OH, so tritt unter Erwärmung Bildung des bekannten neutralen Esters — Siedepunkt 288° — ein. Analog wurde aus dem Methylesterchlorid der bei 280 bis 282° siedende Dimethylester erhalten. Auch der noch nicht beschriebene Phtalsäuremethyläthylester

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

wurde aus dem Methylesterchloride mittels C_2H_5OH gewonnen, wobei durch gutes Kühlen und Anwendung eines nur geringen Überschusses von Alkohol der Gefahr einer Alkylverdrängung, wie solche wohl gelegentlich[1] bei derartigen Umsetzungen beobachtet worden ist, entgegengearbeitet wurde.

Der gemischte Phtalsäuremethyläthylester bildet ein farbloses, schwach riechendes Öl, das bei 285 bis 287° unzersetzt siedet.

0·102 *g* gaben 0·2328 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
$C_2H_5O+CH_3O$ ...	36·5	36·9

[1] Röse, Ann., 205, 236; Wiers, Ann., 253, 290.

Chinolinsäure-α-Methylester-β-Chlorid.

COCl

COOCH$_3$

N

Der krystallwasserhaltige saure Chinolinsäuremethylester, dessen Constitution:

COOH

COOCH$_3$

N

vor kurzem von Kirpal[1] festgestellt wurde, löst sich in $SOCl_2$ beim gelinden Erwärmen leicht auf. Es tritt überhaupt bei allen untersuchten Estersäuren der Pyridinreihe die Chlorierung bedeutend rascher ein als bei den Monocarbonsäuren.

Das Reactionsproduct erstarrt über Stangenkali im Vacuum zu feinen farblosen Nadeln. Im offenen Capillarröhrchen erhitzt, zeigen dieselben keinen scharfen Schmelzpunkt. Es beginnt vielmehr bei etwa 70° Sinterung, weiter theilweise Verflüssigung, aber erst bei etwa 130° ist die Probe vollkommen klar geschmolzen. Erwärmt man die Substanz längere Zeit auf 100°, so schmilzt ein Theil. Der Rest ist chlorfrei und zeigt nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 134° des Chinolinsäureanhydrids. Im geschlossenen Röhrchen schmilzt das Esterchlorid ziemlich scharf bei 126° unter Zersetzung.

Übergießt man das Chlorid mit Methylalkohol, so löst es sich unter schwacher Erwärmung auf, und dampft man nun auf dem Wasserbade den überschüssigen Alkohol ab, so erhält man farblose, etwas hygroskopische Nadeln des Chlorhydrates

—COOCH$_3$

—COOCH$_3$

N

H Cl,

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 957 (1900).

die bei 56° schmelzen und durch Schütteln mit Chloroform und Sodalösung in den bereits von Engler[1] beschriebenen, gut krystallisierenden, freien Neutralester übergeführt werden können. Den Schmelzpunkt fand ich in Übereinstimmung mit Engler bei 53 bis 54°.

Chinolinsäure-α-Methyl-β-Äthylester.

$COOC_2H_5$

N $COOCH_3$

Der Körper wird in quantitativer Ausbeute aus dem Esterchloride mit absolutem Äthylalkohol erhalten. Obwohl bei den Pyridinderivaten, dadurch dass die bei der Reaction frei werdende Salzsäure sofort vollständig durch den Stickstoff gebunden wird, keine Gefahr für eine Alkylverdrängung vorliegt, so wurde doch auch hier unter guter Kühlung und unter Verwendung eines geringen Überschusses an Alkohol gearbeitet. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass selbst durch einstündiges Kochen mit Äthylalkohol weder der saure Phtalsäuremethylester, noch der saure und neutrale Chinolinsäuremethylester eine Änderung des Schmelzpunktes erfahren. Die entsprechenden Äthylester sind sämmtlich flüssig, und müsste sich deren Bildung selbst in geringen Mengen leicht verrathen.[2]

Der Chinolinsäure-α-Methyl-β-Äthylester bildet ein farbloses geruchloses Öl, das bei —10° flüssig bleibt und auch nicht durch Impfen mit saurem oder neutralem Ester oder mit Nicotinsäureester zur Krystallisation gebracht werden kann. Der gemischte Ester siedet unter Zersetzung bei 250 bis 255° (Methode von Siwoloboff) und bildet ein zerfließliches Chlorhydrat.

Das Platindoppelsalz, durch Vermischen des Esters mit concentrierter salzsäurehaltiger Platinchlorwasserstoffsäure

[1] Ber., 27, 1787 (1894).

[2] Wie stark die Verunreinigung eines Methylesters durch geringe Mengen der Äthylverbindung den Schmelzpunkt alteriert, hat z. B. Neison, Soc., 1876, 576 gezeigt. Aus Nicotinsäurechlorid erhält man mit unreinem (äthylalkoholhaltigen) CH_3OH überhaupt keinen krystallisierten Ester.

erhalten, bildet orangerothe, nach dem Umkrystallisieren aus wenig HCl-haltigem Äthylalkohol, wohlausgebildete, dicke Krystalle, die im offenen Capillarröhrchen bei 165°, im geschlossenen bei 167° unter Zersetzung schmelzen.

0·422 *g* hinterließen nach dem Glühen 0·0986 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt........	23·56	23·35

Chinolinsäure-α-Äthylester-β-Chlorid.

(Pyridinring mit COCl in β- und $COOC_2H_5$ in α-Stellung, N)

Diese Substanz, in analoger Weise wie ihr niedriger Homologes erhalten, zeigt im geschlossenen Capillarröhrchen den Schmelzpunkt 163°.

Mit absolutem Äthylalkohol liefert sie den neutralen Ester, dessen Siedepunkt, conform den Angaben Englers,[1] bei 280 bei 285° gefunden wurde.

Mit Methylalkohol unter Kühlung zusammengebracht, bildet das Chlorid den

Chinolinsäure-α-Äthyl-β-Methylester.

(Pyridinring mit $COOCH_3$ in β- und $COOC_2H_5$ in α-Stellung, N),

der, wie sein Isomeres, ein farbloses Öl bildet, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Der Ester siedet nicht unzersetzt bei 254 bis 258°.

Das Platindoppelsalz bildet feine strohgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Im offenen Röhrchen schmilzt

[1] A. a. O.

dieses Derivat bei 174°, im geschlossenen bei 178° unter Zersetzung.

0·3164 *g* hinterließen nach dem Glühen 0·0790 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	23·56	23·7

Cinchomeronsäuremethylesterchlorid.

Aus dem sauren Cinchomeronsäuremethylester, dessen Constitution noch nicht sicher feststeht, lässt sich leicht ein Chlorid darstellen, für welches die beiden Formeln

Pyridinring (N) mit — COCl und — $COOCH_3$ und Pyridinring (N) mit — $COOCH_3$ und — COCl

in Betracht kommen.

Die Substanz bildet feine seidenglänzende Nadeln und ist — der geringen Neigung der Cinchomeronsäure zur Anhydridbildung entsprechend — viel beständiger als das entsprechende Chinolinsäurederivat. Das Chlorid schmilzt im offenen Röhrchen bei 183°, in der geschlossenen Capillare bei 180° unter Zersetzung.

Eine Methoxylbestimmung erwies die Reinheit der Substanz.

0·201 *g* gaben 0·2314 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O........	15·5	15·2

Auf Zusatz von absolutem Methylalkohol und Eindampfen erhält man das von Kirpal[1] beschriebene charakteristische Chlorhydrat des neutralen Esters, Schmelzpunkt 141° unter Zersetzung. Der mittels Chloroform und Sodalösung isolierte freie Dimethylester entspricht in seinem Verhalten vollkommen den Angaben Kirpal's. Durch dreitägiges Stehen mit wässerigem Ammoniak wurde er vollständig in das Diamid verwandelt, das

[1] Monatshefte für Chemie, 20, 778 (1899).

nach starkem Einengen der Lösung in hübschen Krystallen vom Schmelzpunkte 190° erhalten wurde (Philips:[1] 190°).

Einwirkung von Thionylchlorid auf α-Pyridintricarbonsäure.

Über die Esterificierung der α-Pyridintricarbonsäure

— COOH
— COOH
— COOH
N

hat Otto Rint[2] interessante Untersuchungen angestellt. Es gelang ihm leicht, einen Dimethyl- und einen Diäthylester der Tricarbonsäure darzustellen, aber das dritte Carboxyl leistete der Alkylierung hartnäckig Widerstand: weder durch Salzsäure und Alkohol, noch durch Natriumäthylat und äthylschwefelsaures Natrium, noch endlich durch Phosphorpentachlorid und Alkohol gelang es, einen neutralen Ester darzustellen, so dass Rint zu dem Schlusse kommt, »dass man genöthigt scheint anzunehmen, dass eine Esterification der dritten Carboxylgruppe infolge ihrer Stellung nicht herbeizuführen ist«. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist diese Meinung allzu pessimistisch.

Thionylchlorid wirkt auf die Pyridintricarbonsäure sehr langsam ein. Die Flüssigkeit nimmt beim Kochen eine intensiv grüne Färbung an. Nach Beendigung der Reaction und Abdestillieren des überschüssigen $SOCl_2$ wurde der halbfeste Rückstand mit Methylalkohol übergossen, wobei Farbenumschlag von grün in roth stattfand, und bis auf eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten weißen Pulvers unter Erwärmung alles in Lösung gieng. Die alkoholische Lösung ergab nach dem Concentrieren beim Stehen in der Kälte eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Dimethylester (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 173 bis 175°, Rint: 177 bis 178°). Die Mutterlauge wurde mit Soda und Chloroform behandelt und lieferte geringe Mengen eines bei 94 bis 95° schmelzenden Körpers.

Wenn sonach auch bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf die Tricarbonsäure der Hauptsache nach der Rint'sche Dimethyl-

---

[1] Ann., 288, 258 (1895).

[2] Monatshefte für Chemie, 18, 23 [1897].

ester entsteht, so ist doch zur Darstellung dieses Körpers wegen der Trägheit der Einwirkung des Schwefligsäurechlorids die Esterificationsmethode mittels Salzsäure weit vorzuziehen. Ich habe die Darstellung sowohl des Dimethyl-, als auch des Diacethylesters auf diese Weise wiederholt vorgenommen und nahezu quantitative Ausbeuten an salzsaurem Ester erhalten. Niemals wurde indessen — wie dies Rint beobachtete — nebenbei eine Bildung von Cinchomeronsäureester beobachtet; ich wage daher zu vermuthen, dass das Rint'sche Ausgangsmaterial, wie dies bei der leichten Zersetzlichkeit der Tricarbonsäure sehr wohl möglich ist, nicht ganz frei von Dicarbonsäure gewesen sein mag.

Während also Thionylchlorid nur langsam, offenbar unter Bildung eines Anhydridchlorides

COCl
— CO
> O
— CO
N

oder

— CO > O
— CO
— COCl

auf die Tricarbonsäure einwirkt, erhält man aus dem Dimethylester, beziehungsweise Diäthylester rasch und glatt ein gut krystallisierendes Chlorid. Es ist durchaus nicht nothwendig, den Dimethylester zu isolieren, man wendet vielmehr zweckmäßig das rohe Chlorhydrat nach dem Trocknen auf der Thonplatte an.[1]

Das Pyridintricarbonsäuredimethylesterchlorid, mit Methylalkohol übergossen, geht nun sofort und quantitativ in den von Rint vergeblich gesuchten neutralen Ester über.

αβγ-Pyridintricarbonsäuretrimethylester.

— $COOCH_3$
— $COOCH_3$
— $COOCH_3$
N

Das salzsaure Salz dieses Esters, wie es nach dem Eindampfen erhalten wird, bildet leicht lösliche, zerfließliche

[1] Auch zur Darstellung der Chloride von Pyridinmonocarbonsäuren benütze ich jetzt mit Vortheil deren salzsaure Salze.

Nadeln, die bei 68° schmelzen. Der aus dem Chlorhydrate zuerst flüssig erhaltene Ester erstarrt in der Kältemischung rasch zu einer schwach röthlichen, strahligen Krystallmasse, die den charakteristischen »Mäusegeruch« der nicht vollkommen gereinigten Pyridincarbonsäureester besitzt. Der Ester ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Am besten krystallisiert er, in feinen glänzenden Nädelchen, aus Essigäther oder Aceton. Er schmilzt in reinem Zustande scharf bei 97° und ist geruchlos. Zwei Methoxylbestimmungen von Producten verschiedener Darstellung lieferten genügend stimmende Zahlen.

I. 0·1077 *g* gaben 0·294 *g* AgJ.
II. 0·068 *g* gaben 0·2596 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3N(COOCH_3)_3$	Gefunden I	Gefunden II
CH_3O	36·8	35·31	35·9

αβγ-Pyridintricarbonsäuretriäthylester.

$C_5H_2N(COOC_2H_5)_3$ (Pyridinring mit drei $COOC_2H_5$-Gruppen)

Der analog dem Trimethylderivate gewonnene neutrale Triäthylester ist flüssig und besitzt einen angenehmen Krauseminzegeruch. Er siedet unter Zersetzung bei 300 bis 305°.

Das Chlorhydrat bildet schöne, lange, seideglänzende Nadeln, die weniger hygroskopisch sind als diejenigen des salzsauren Trimethylesters und die sich schwerer in concentrierter Salzsäure lösen. Schmelzpunkt 61°.

Weder vom Trimethylester, noch vom Triäthylester konnte ein reines Platinsalz isoliert werden.

Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate

von

J. Herzig und **P. Wengraf.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Vor einiger Zeit haben Herzig und Smoluchowski[1] das Aurin studiert und dabei zwei isomere Acetylverbindungen erhalten, die sich von der Carbinolformel des Aurins ableiten lassen. Da sich die Hydroxylgruppe in keinem der beiden Fälle nachweisen ließ, so gelangten die genannten Autoren nach einer ausführlichen Discussion aller Möglichkeiten zu einer hypothetischen Constitutionsformel dieser Substanzen, welche den Acetylaurinen keinen carbinolartigen Charakter zuwies und die Isomerie in einer der Baeyer'schen Hydrophtalsäureisomerie analogen Form erklären lässt.

Wir hätten demnach für die beiden Körper folgende Formeln:

```
              I.                                   II.
 C6H4OAc    C6H4OAc                  C6H4OAc    C6H4OAc
       \    /                              \    /
         C                                   C
         | >O                                | >O
         C                                   C
       /   \                               /   \
    HC       CH                         HC       CH
    |                                   |        |
    HC       CH                         HC       CH
       \   /                               \   /
         C                                   C
       /   \                               /   \
      H     OAc                         OAc     H
```

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 73; Bd. XVII, S. 191.

wobei wir uns nach der Herzig-Smoluchowski'schen Schreibweise richten, die durch eine gestrichelte und eine ausgezogene Linie andeutet, dass die Acetoxyle das einemal hinter, das anderemal vor der Papierebene liegen sollen.

Über die Function des Carbinolhydroxyls war zu jener Zeit noch wenig bekannt. Wohl hatte Döbner schon das Acetylbenzaurin, Hemilian das Triphenylcarbinol selbst studiert, allein beide hatten sich darauf beschränkt, zu constatieren, dass das Carbinolhydroxyl der Esterificierung nur schwer oder gar nicht zugänglich sei.

Es wurden deshalb bereits in der genannten Aurinarbeit Versuche in Aussicht gestellt, die sich über angrenzende Gebiete verbreiten sollten, um die Natur und die Functionen der Hydroxylgruppe in derartig complicierten Carbinolverbindungen zu ermitteln.

Zunächst hat sich nun die Rosolsäure bei unseren Versuchen als ein vollkommenes Analogon des Aurins erwiesen, indem auch hier die Bildung zweier isomerer Verbindungen wahrscheinlich wurde, von denen die eine gut studiert werden konnte.

Auch bei dem von Döbner dargestellten Benzaurin konnten Anzeichen für eine ähnliche Isomerie beobachtet werden. Außerdem wurde die Analogie hier noch weiter verfolgt, insoferne, als die leichte Reductionsfähigkeit des erhaltenen Acetylbenzaurins in essigsaurer Lösung zum Acetylleukobenzaurin constatiert werden konnte.

Da aber in beiden Fällen die Hydroxylgruppe sich vollkommen indifferent verhielt, so war von diesen Verbindungen aus eine Aufklärung nicht zu erwarten, und wir haben uns daher dem Studium der Substanzen zugewendet, welche als Beweise für die Hydroxylgruppe in den Carbinolverbindungen gelten durften.

Es waren dies hauptsächlich die Alkyläther, die O. Fischer[1] beim Carbinol des Bittermandelölgrüns und Rosenstiehl[2] bei dem des Krystallvioletts dargestellt haben. Diese Äther erheischten eine neuerliche Bearbeitung, weil ihre Natur als

[1] Lieb. Ann., 206, 132.

[2] Comptes rendus, 120, S. 192, 264, 331.

Alkyläther nicht durch eine Zeisel'sche Bestimmung controliert war.

Die Darstellung des Fischer'schen Äthers gelang uns fürs erste gar nicht, weil immer Verfärbung und Zersetzung eintraten und wir im Vacuum zu keiner Constanz des Gewichtes gelangen konnten. Erst durch eine Beobachtung O. Fischer's, die er uns gütigst mittheilte, gelang es uns, den Methyläther des Bittermandelölgrüns darzustellen und dessen Zusammensetzung durch eine Methoxylbestimmung festzulegen.

Die oben erwähnte Beobachtung O. Fischer's, welche seither übrigens auch publiciert wurde,[1] beruht auf einem sehr merkwürdigen Verhalten dieses Äthers. Derselbe ist nämlich gegen Säure außerordentlich empfindlich, und die Darstellung und das Trocknen gelingt nur dann, wenn man mit großer Sorgfalt jede Spur von Säuren ausschließt.

Mit diesen Erfahrungen ausgerüstet konnten wir auch den Äther des Krystallviolettes nach Rosenstiehl darstellen, und auch hier ergab die Äthoxylbestimmung ein Resultat, welches über die Natur dieser Verbindung als Alkyläther keinen Zweifel bestehen lässt.

Durch diese Thatsache verliert die Möglichkeit, dass die Hydroxylgruppe in den oben erwähnten Acetylverbindungen zwar vorhanden, aber durch ihre Lage in ihrer Reactionsfähigkeit behindert sei, sehr an Wahrscheinlichkeit, und man sieht sich umsomehr genöthigt, an eine der Carbinolformel tautomere Form zu denken. Jedenfalls ist ohneweiters nicht einzusehen, wodurch die Hydroxylgruppe im Acetylaurin, in der Acetylrosolsäure und im Acetylbenzaurin in ihrer Reactionsfähigkeit stärker influenziert sein soll als in den Carbinolen des Bittermandelölgrüns oder Krystallvioletts.

Um nun den Fall möglichst einfach zu gestalten, haben wir uns der Untersuchung des Triphenylcarbinols zugewendet. Wir konnten bei diesen Studien die Überzeugung gewinnen, dass die Reactionen des Triphenylcarbinols keineswegs von einer einheitlichen Formel ausgehend erklärt werden können, so dass man auch hier mit tautomeren Formen rechnen muss.

[1] Berl. Ber., XXXIII, 3356.

Das Triphenylcarbinol besitzt, wie zum Theile bereits bekannt und außerdem im experimentellen Theile gezeigt werden soll, eine Gruppe, welche in vielen Beziehungen so reagiert wie die Hydroxylgruppe in einzelnen Phenolen und namentlich in Säuren. Dieser Charakter erweist sich klar bei der überaus leichten Bildung der Alkyläther mit Alkohol und Schwefelsäure, mit Alkohol und dreiprocentiger Salzsäure und sogar mit Alkohol und verdünnter Essigsäure. Diesen Eigenschaften steht aber scharf die Indifferenz des Triphenylcarbinols gegen Alkalien gegenüber. Hemilian hat gefunden, dass Alkalien auf das Carbinol gar nicht einwirken, und diese Beobachtung können wir voll und ganz bestätigen. Aus einer alkoholischen Lösung von Ätzkali und Triphenylcarbinol lässt sich letztere Verbindung durch Wasser vollständig rein mit dem richtigen Schmelzpunkte ausfällen und auch mit Äther ausschütteln. Zwar gibt Hemilian an, dass er mit Natrium in einer Lösung des Carbinols in Toluol eine Natriumverbindung als Ausscheidung erhalten hat; diese Verbindung ist jedoch nach seinen Angaben stark hygroskopisch und zerfällt mit Wasser sofort in Natriumhydroxyd und Carbinol. Außerdem konnten wir constatieren, dass die Lösung dieser Substanz in Toluol, mit Jodalkyl behandelt, keinen Alkyläther liefert, sondern reines Triphenylcarbinol.[1]

Mit diesen Thatsachen ist das merkwürdige Verhalten des Carbinols noch lange nicht erschöpft.

Wie die Acetylaurine lässt sich auch das Carbinol sehr leicht reducieren, und man erhält mit Zink in Eisessig Triphenylmethan.

Eine nahe Beziehung mit dem Fischer'schen, respective Rosenstiehl'schen Äther ergibt das Verhalten des Äthyläthers des Carbinols gegen Säuren, beziehungsweise Alkalien. Gegen letztere erweist sich der Äther vollkommen resistent, während schon ganz verdünnte Säuren denselben verseifen.

Sehr merkwürdig und interessant ist die leichte Überführbarkeit der Acetyl- und Äthyläther ineinander. Das Acetyl-

---

[1] Über ähnliche Beobachtungen bei den Alkyloxantrhanolen siehe Liebermann, Ann. Chem. Pharm., *212*, 115.



derivat, aus Alkohol umkrystallisiert, liefert quantitativ den Äthyläther, während letzterer, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, in die Acetylverbindung übergeht.

Schließlich möge noch die bemerkenswerte Thatsache erwähnt werden, dass die angebliche Hydroxylgruppe des Carbinols wohl mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid sich acetylieren lässt.

Übersieht man diese verschiedenen Beobachtungen, so wird man zugeben müssen, dass sie, wenn überhaupt, so doch nur außerordentlich schwierig von einer einheitlichen Formel aus erklärt werden können, zumal da die erwähnten Reactionen nahezu quantitativ verlaufen. Es wird sich daher infolge dessen vielleicht empfehlen, auch beim Triphenylcarbinol selbst zwei tautomere Formeln anzunehmen. Wollte man dies umgehen, so müsste man in diesem Körper einen Hydroxylrest sui generis annehmen, der in seinen Eigenschaften an verschiedene Körperclassen erinnert und sich mit keiner der bekannten Arten der Hydroxylgruppe ganz in Einklang bringen lässt.

Was nun die Art der Tautomerie betrifft, so würden wir mit Rücksicht auf die Analogie einer Formel den Vorzug geben, welche direct sich von der tautomeren Form des Acetylaurins ableiten lässt.

Wir hätten dann beim Triphenylcarbinol folgende Configurationen anzunehmen:

I.: C_6H_5, C_6H_5 — C(OH) — C; CH, CH, CH, CH, CH (Benzolring)

II.: C_6H_5, C_6H_5 — C > O < C; HC, CH, HC, CH, H_2

Wir können uns nicht verhehlen, dass sich die Beweise für die Form II schwer werden erbringen lassen, da wir über das Verhalten einer derartigen Verbindung nur Vermuthungen aufstellen können. Sicher ist aber, dass die Form II die leichte

Reducierbarkeit, die Indifferenz gegen Alkali und die merkwürdige Isomerie bei den Acetylaurinen leicht erklären lässt. Das Hauptgewicht soll und muss aber vorerst auf die Thatsache des merkwürdigen Verhaltens und auf die Wahrscheinlichkeit einer Tautomerie gesetzt werden.

Acetylrosolsäure.

Rosolsäure, mit dem gleichen Gewichte an Natriumacetat und mit Essigsäureanhydrid im Überschusse gekocht, liefert ein durch Wasser ausfällbares Acetylproduct, welches im Vacuum getrocknet wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, ließ sich der Körper in zwei Fractionen trennen, eine in kaltem Alkohol fast unlösliche, bei 167 bis 168° (uncorr.) schmelzende und eine leicht lösliche, zu deren Gewinnung man den Alkohol fast ganz abdunsten musste. Letztere zeigte den Schmelzpunkt 144 bis 146° und entstand nur in äußerst geringen Quantitäten.

Die Analyse des schwer löslichen Productes wies, wie vorherzusehen war, deutlich auf ein Triacetat hin.

I. 0·1870 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4775 *g* Kohlensäure und 0·0830 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_7$
C	69·64	69·64
H	4·93	5·35

Die leicht lösliche Fraction entsteht leider nur in so geringer Menge, dass es nicht möglich war, dieselbe als ein zweites Triacetat genau zu charakterisieren. Doch konnte die Verbindung immer von constantem Schmelzpunkt erhalten werden, und die Analogie mit dem Acetylaurin spricht wohl sehr für die Natur derselben als ein isomeres Acetylderivat.

Benzaurindiacetat.

Döbner beschreibt[1] ein Acetylproduct des von ihm dargestellten Benzaurins oder Phenolbenzeïns, welches er nach

[1] Lieb. Ann., 217, 227; Berl. Ber., XII, 1463.

sorgfältiger Reinigung des Farbstoffes durch Auflösen in Natriumbisulfit und Wiederausfällen mit Säure erhalten hat, indem er die rothen, metallglänzenden Krusten mit Essigsäureanhydrid auf 100° im Einschmelzrohre erhitzte und das gebildete Product durch Wasser ausfällte.

Wenn man aber der Beschreibung des Autors folgt, so gelangt man zu einem Körper, der bei 144 bis 146° schmilzt und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Alkohol constant beibehält. Der von Döbner beschriebene Körper schmilzt dagegen bei 116 bis 119°, und es gelang nur in einem von zehn Fällen, ihn in sehr schlechter Ausbeute darzustellen. Dagegen gelangten wir immer zu dem anderen oben erwähnten Acetylderivat, gleichgiltig ob die Acetylierung im Rohre, bei niederer oder hoher Temperatur, mit oder ohne Natriumacetat, mit gereinigter oder roher Substanz vorgenommen wurde. Der erhaltene Körper wurde, wie bemerkt, aus Alkohol umkrystallisiert, im Vacuum getrocknet und lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1909 *g* Substanz gaben 0·5139 *g* Kohlensäure und 0·0935 *g* Wasser.
II. 0·1911 *g* Substanz gaben 0·5160 *g* Kohlensäure und 0·0955 *g* Wasser.
III. 0·1855 *g* Substanz gaben 0·4974 *g* Kohlensäure und 0·0859 *g* Wasser.
IV. 0·2032 *g* Substanz neutralisierten bei der Wenzel'schen Acetylbestimmung 11·4 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Kalilauge.
V. 0·2142 *g* Substanz neutralisierten bei der Wenzel'schen Acetylbestimmung 11·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{23}H_{20}O_5$
	I	II	III	IV	V	
C	73·40	73·60	73·13	—	—	73·40
H	5·44	5·55	5·14	—	—	5·34
CH_3CO	—	—	—	24·1	23·5	22·9

Diese Analysen weisen also nothwendig auf ein Diacetat, ebenso wie es Döbner für seinen Körper angibt. In der That wurde der von uns dargestellte Körper noch schärfer als durch die Elementaranalyse durch sein Verhalten bei der Reduction charakterisiert.

Wenn man nämlich das genannte Acetylproduct in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub kocht, hierauf das Zink abfiltriert und mit heißem Eisessig nachwäscht, so kann man aus der

Essigsäure mittels Wassers einen Körper ausfällen, dessen Schmelzpunkt nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108 bis 110° constant bleibt.

Dieser Eigenschaft und der Elementaranalyse zufolge erweist sich die Substanz als identisch mit dem von Russanow[1] dargestellten Diacetat des Dioxytriphenylmethans, welches der genannte Autor aus Benzaldehyd und Phenol erhalten hat.

I. 0·1920 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·5394 *g* Kohlensäure und 0·0970 *g* Wasser.

II. 0·1835 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·5158 *g* Kohlensäure und 0·0966 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{23}H_{20}O_4$
C	76·62	76·66	76·62
H	5·60	5·92	5·60

Von dem einmal erhaltenen Acetylproducte vom Schmelzpunkte 116 bis 119° können wir nur sagen, dass dessen Schmelzpunkt constant blieb. Eine weitere Untersuchung war wegen der geringen Menge nicht möglich.

Methyläther des Bittermandelölgrüns.

Schon in einer früheren Publication von O. Fischer[2] ist ein Äthyläther des Bittermandelölgrüns erwähnt, auf welchen der Autor bei Gelegenheit der Herstellung des entsprechenden Methyläthers[3] zurückkommt. Nicht unwichtig erscheint bei der Herstellung dieses Äthers die Umkrystallisation aus einem Methylalkohol, dem etwa 0·1% Ätzkali zugesetzt wird. Nur auf diese Weise gelang es uns, den Körper auf den von O. Fischer angegebenen Schmelzpunkt zu bringen und ihn einer Methoxylbestimmung zu unterwerfen.

0·2450 *g* über Kali getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·1560 *g* Jodsilber.

---

[1] Berl. Ber., XXII, S. 1944.

[2] Lieb. Ann., 206, 132.

[3] Berl. Ber., XXXIII, 3356.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	8·40	8·61

Es scheint somit sichergestellt, dass wir es hier mit einem ätherartigen Triphenylcarbinolderivate zu thun haben, wie es beim Aurin herzustellen nicht möglich war.

Äthyläther des Krystallvioletts.

Dieselbe Erfahrung machten wir beim Äthyläther des Hexamethyltriamidotriphenylcarbinols. Der Körper, der genau nach der Vorschrift von Rosenstiehl[1] dargestellt wurde, zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem, etwas kalihaltigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 143 bis 145°. Die Äthoxylbestimmung sprach deutlich für einen Äthyläther.

0·1615 *g* über Kali getrockneter Substanz lieferten nach Zeisel 0·0817 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	9·68	10·79

Da wir in der Literatur keine Analysen von Rosenstiehl und auch keine Angaben über den Schmelzpunkt vorfanden, lag die Möglichkeit einer Identificierung unserer Substanz mit seiner Verbindung nicht vor.

Wir gehen nun zu unseren Versuchen über das

Triphenylcarbinol

über. Wir erhielten dasselbe in guter Ausbeute nach dem Oxydationsverfahren E. und O. Fischer's[2] und krystallisierten es aus etwa 80procentigem Alkohol um. So konnten wir schon nach einmaliger Reinigung ein analysenreines Product erhalten, und zwar aus 15 *g* Triphenylmethan etwa 10 bis 12 *g* Carbinol.

0·1971 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·6343 *g* Kohlensäure und 0·1150 *g* Wasser.

---

[1] Comptes rendus, 120, S. 192,

[2] Berl. Ber., XIV, 1944.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$
C	87·69	87·76
H	6·48	6·15

Hiebei wäre noch zu bemerken, dass das Carbinol, so leicht auch verschiedene Gruppen einführbar sein mögen, umgekehrt ganz indifferent ist, nicht nur gegen Kali, wie schon früher bemerkt wurde, sondern auch gegen Ammoniak. Die Amidogruppe trat weder beim Kochen mit starkem Ammoniak, noch mit festem Chlorzinkammoniak ein.

Äthyläther des Triphenylcarbinols.

Hemilian[1] beschreibt die Darstellung des Äthyläthers des Triphenylcarbinols aus Alkohol und dem Chloride, welches seinerseits aus Carbinol und Phosphorpentachlorid entsteht. Inzwischen ist der Äther auch durch directe Esterification mit zehnprocentiger Schwefelsäure dargestellt worden.[2] Diesem Verfahren schlossen sich unsere Versuche an, die ergaben, dass der Äthyläther auch mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure entsteht, und zwar in sehr guter Ausbeute. Vorgreifend müssen wir hier bemerken, dass auch durch Behandeln des Acetylderivates mit Alkohol ganz leicht der reine Äthyläther erhalten werden kann.

Durch eine Äthoxylbestimmung konnte nachgewiesen werden, dass wir es auch hier mit einem echten Äther des Carbinols zu thun hatten.

0·2702 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach Zeisel 0·1995 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	14·2	15·6

Was die Herstellungsweise des Äthers betrifft, so ist die ebenerwähnte mit Alkohol und Salzsäure allen bisher

---

[1] Berl. Ber., VII, 1204 u. ff.

[2] Cbl., 1897, II, S. 408.

gebrauchten vorzuziehen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus dem Alkohol krystallisiert der im kalten Lösungsmittel schwer lösliche Äther in großen glasglänzenden Krystallen aus, die Herr Hofrath Prof. V. v. Lang zu messen die Güte hatte.

»Die gut ausgebildeten, farblosen Krystalle gehören in das monokline System und zeigen die Flächen 001, 010, 110, 011.

Ein Theil derselben hat eine dem Gips ähnliche Ausbildung, andere aber sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001.

Elemente $a:b:c = 0\cdot6257:1:0\cdot5056$, $ac = 120° 41'$.«

Es wurde nun das Verhalten dieses Äthers gegen alle diejenigen Agentien geprüft, von denen man erwarten durfte, dass sie auf die Alkoxylgruppe einwirken würden. Gegen siedendes Wasser verhielt sich der Körper beständig; da er bei 78 bis 80° schmilzt, so konnte man diese seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser daran wahrnehmen, dass er geschmolzen blieb. Ebenso beständig war er gegen alkoholische Kalilauge; nach dem Ausäthern zeigte der aus dem Äther auskrystallisierende Rückstand wieder den Schmelzpunkt 78 bis 80° und den charakteristischen Habitus der Triphenylcarbinäthylätherkrystalle.

Anders jedoch wirken verdünnte Säuren auf ihn ein. Die Substanz, mit wässeriger sechsprocentiger Salzsäure gekocht, schmolz beim Erhitzen der Flüssigkeit, nach einer Viertelstunde aber erstarrte sie während des Kochens zu einem krystallinischen Kuchen, der den Schmelzpunkt des Triphenylcarbinols (159°) aufwies. Ein anderer Versuch zeigte, dass der Äther nicht nur mit Acetylchlorid,[1] sondern auch mit Essigsäureanhydrid in das Acetylproduct des Carbinols übergeht. Beim Kochen des Äthyläthers mit Anhydrid und nachherigen Abdestillieren der Flüssigkeit im Vacuum blieb ein öliger Rückstand zurück, der eine negative Methoxylbestimmung lieferte und mit Wasser gekocht, in Triphenylcarbinol übergieng.

Ein Versuch, bei dem Natriumacetat der Lösung noch hinzugefügt wurde, verlief ganz analog.

[1] Lieb. Ann., 227, 116.

Essigsäureester des Triphenylcarbinols.

Allen und Kölliker[1] gelang die Darstellung des Essigsäureesters des Triphenylcarbinols (Schmelzpunkt 98 bis 99°) aus dem Hemilian'schen Methyläther mit Acetylchlorid. Sowohl aus dem Entweichen von Alkylchlorid, als aus der Analyse ergab sich die Constitution des genannten Körpers.

Hemilian selbst hatte versucht, das Triphenylcarbinol der directen Acetylierung durch Destillation mit Anhydrid zu unterwerfen, was ihm aber nicht gelang. Dagegen erhielt er mit Acetylchlorid eine strahlig-krystallinische Masse, die sich unter Essigsäureentbindung an der Luft zersetzte. Bei der Wiederholung dieses Versuches gelangten wir zur Erkenntnis, dass die Zersetzlichkeit des Körpers nicht so groß sei, als Hemilian angibt. Unter Wasser geht er allerdings schon innerhalb weniger Stunden in Carbinol über, an der Luft aber bewahrt er seinen Schmelzpunkt selbst durch etwa zehn Tage constant. Daher empfahl es sich, die Darstellung des Körpers, ohne den Umweg über den Alkyläther, direct aus Triphenylcarbinol und Acetylchlorid vorzunehmen.

Bei den Versuchen, denselben zu reinigen, stieß man auf Schwierigkeiten. Allen und Kölliker geben als Krystallisationsmittel siedenden Äther an, doch ist er schon in kaltem Äther so leicht löslich, dass große Verluste unvermeidlich wären.

Am besten bewährte sich die Auflösung in wenig heißem Benzol und nachherige Ausfällung mit Petroläther. Als wir den Körper aus Alkohol umkrystallisieren wollten, stießen wir auf die merkwürdige Erscheinung, dass sich derselbe quantitativ in Äthyläther umsetzt, wie schon weiter oben bemerkt wurde.

Wir können also zusammenfassend den Austausch von Äthyl gegen Acetyl mittels Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Anhydrid allein, den Austausch von Acetyl gegen Äthyl schon beim Kochen mit Alkohol constatieren. Die leichte Austauschbarkeit der Acetyl- und Äthylgruppe ist also charakteristisch für das Carbinol und der jeweilige Eintritt

[1] Ann. Chem. Pharm., 227, 116.

einer solchen Gruppe beruht nur auf einer Massenwirkung des betreffenden Agens.

Es war von Interesse, festzustellen, ob die Acetylierung des Carbinols auch mit Essigsäureanhydrid vor sich geht. Ein directer Versuch ergab nach dem Abdestillieren des Anhydrids einen Körper, der sich durch den Schmelzpunkt als Carbinol erwies.

Der Versuch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ließ sich nur auf Umwegen bewerkstelligen, weil die Trennung des Natriumacetats vom eigentlichen Reactionsproducte nur mittels Wassers möglich wäre, wobei sich das eventuell entstandene Acetylderivat verseifen würde. Mit Rücksicht darauf haben wir das Reactionsgemisch nach Abdestillieren des Essigsäureanhydrids direct mit Alkohol behandelt. Vorausgesetzt, dass sich das Acetylderivat gebildet hätte, würde sich dasselbe durch Kochen mit Alkohol in das Äthylderivat umwandeln, und letzteres ließe sich dann mit Wasser leicht vom Natriumacetat trennen.

In der That erhielten wir auf diesem Wege einen Körper, dessen Schmelzpunkt deutlich auf ein Gemisch von Äthyläther und Carbinol hinwies. Die Äthoxylbestimmung lieferte Daten, die auf einen Gehalt von 20% an Äthyläther hingedeutet haben.

Diesem Versuche wurde aber sehr viel an Beweiskraft entzogen, als wir uns überzeugt hatten, dass das Carbinol mit Alkohol und verdünnter Essigsäure sich sehr leicht alkylieren lässt. Man müsste diese Beobachtung infolgedessen mit größeren Cautelen wiederholen, um jede Spur von Essigsäure zu vermeiden, und dazu hat es uns an Material gemangelt. Immerhin erscheint uns selbst die wenn auch nur theilweise Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sehr zweifelhaft.

Reduction des Triphenylcarbinols.

Eine Relation zwischen dem Carbinol einer- und substituierten Triphenylmethanen anderseits bildet die Reducierbarkeit zu Triphenylmethan.

Hemilian constatierte, dass sich das Triphenylcarbinol gegen Natriumamalgam unverändert zeige. Dagegen gelang uns die Reduction mit Zink und Eisessig bei mehrstündigem Kochen.

0·1903 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6490 *g* Kohlensäure und 0·1060 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93·01	93·44
H	6·18	6·55

Die Analyse zeigte also, dass in der That Triphenylmethan vorliegt, mit welcher Thatsache der beobachtete Schmelzpunkt (92 bis 93°) vollkommen übereinstimmt.

Schließlich sei es uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Hofrath Prof. Dr. V. v. Lang für seine Krystallmessung unseren besten Dank auszusprechen. Den Höchster Farbwerken sind wir für die Überlassung einiger Präparate sehr zu Dank verpflichtet.

Über Condensationen des Isonicotinsäureesters

von

Dr. **R. Tscherne.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Im hiesigen Laboratorium wurden vor einigen Jahren von R. Micko[1] und A. Ferenczy[2] Condensationen der Äthylester der Picolinsäure und Nicotinsäure mit Aceton vorgenommen, die unter Anwendung von Natriumäthylat glatt verliefen und zu gut krystallisierenden Körpern, dem 2-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridin und dem 3-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridin führten, welche in den citierten Abhandlungen unter dem Namen α-, respective β-Acetacetylpyridil beschrieben sind.

Da die γ-Derivate des Pyridins in Hinblick auf die Constitution einiger in der Natur vorkommender Alkaloide ein besonderes Interesse bieten und durch Ternájgó eine ziemlich einfache Darstellungsweise der Alkylester der Isonicotinsäure gefunden wurde, habe ich die Condensation des Isonicotinsäureesters mit Aceton und Acetophenon versucht und von den erhaltenen krystallisierten Diketonen einige Derivate dargestellt.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, in diesen Diketonen die Wasserstoffatome der zwischen den beiden Carbonylgruppen befindlichen Methylengruppe durch Alkyl- oder andere Gruppen zu ersetzen. Ich habe auch in dieser Richtung Versuche unternommen, indem ich die Natriumverbindung des Diketons mit Jodmethyl behandelte, bin jedoch noch zu keinem abschließenden Resultate gekommen, und behalte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vor.

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 482.

[2] Monatshefte für Chemie, XVIII, 673.

Die beiden erhaltenen Diketone, das 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin und das 4-(αγ-Diketopropylphenyl)-Pyridin, unterscheiden sich nicht nur durch den Grad ihrer Beständigkeit gegen Alkalien, sondern besonders auch durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin.

Während das erstere, abweichend von dem Verhalten der beiden isomeren Verbindungen, dem 2-, respective 3-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin, nur ein Monoxim lieferte, konnte beim 4-(αγ-Diketopropylphenyl)-Pyridin ein Monoxim nicht isoliert werden, da sofort die Bildung eines Isoxazols eintrat.

Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit veröffentlichte A. Pinner[1] eine Abhandlung über Pyridincarbonsäuren, in der er auch über Condensationsversuche der Äthylester der drei Pyridinmonocarbonsäuren mit Acetessigester berichtete. Diese Versuche führten aber nur bei dem Isonicotinsäureäthylester zu einem gut zu isolierenden und krystallisierten Körper. Eine nähere Beschreibung desselben ist bisher nicht erfolgt.

Der Isonicotinsäureäthylester, den ich bei meinen Versuchen verwendet habe, wurde, wie schon erwähnt, nach den Angaben Ternájgó's[2] durch trockene Destillation des Silbersalzes des Monoäthylesters der Cinchomeronsäure erhalten.

4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin.

5 *g* des frisch destillierten Isonicotinsäureäthylesters wurden mit 1·5 *g* Aceton in vollkommen wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung unter Kühlung auf Natriumäthylat zutropfen gelassen. Das Natriumäthylat wurde aus 1 *g* Natrium bereitet und durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° im Vacuum vollständig vom Alkohol befreit. Die Reactionsmasse wurde durch Schütteln gut durcheinander gemengt, am Wasserbade durch eine Stunde erwärmt und dann 48 Stunden stehen gelassen. Das gelbbraun gefärbte Reactionsproduct wurde nun mit Wasser gemischt, mit Benzol überschichtet und so lange Kohlensäure durchgeleitet, bis beide Schichten vollständig klar

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXIII, 1230.

[2] Monatshefte für Chemie XXI, 446.



geworden sind. Die Benzolschichte wird von der wässerigen Schichte getrennt, die wässerige Schichte mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol abdestilliert. Der syrupartige Rückstand gesteht im Vacuum zu einem Krystallbrei. Derselbe wird der Destillation im Vacuum unterworfen, wodurch man eine lichtgelbe, porzellanartige Masse erhält, die durch nochmaliges Destillieren im Vacuum und Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin gereinigt wird.

Aus dem Ligroïn krystallisiert das Condensationsproduct in kleinen, fast farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 62° (uncorr.) und destillieren im Vacuum von 18 *mm* bei 145 bis 147°, ohne sich zu zersetzen. Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Mit Eisenchloridlösung färbt sich die alkoholische Lösung des Condensationsproductes dunkelroth. Die Ausbeute betrug 50 bis 55% der theoretischen.

Die Analysen stimmten mit der Formel $C_5H_4N.CO.CH_2.CO.CH_3$ überein:

I. 0·2225 *g* Substanz gaben 0·5399 *g* CO_2 und 0·1119 *g* H_2O.
II. 0·2494 *g* Substanz gaben 19·25 *cm*³ N bei 17° C. und 732 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_9NO_2$
C	66·15	—	66·25
H	5·58	—	5·52
N	—	8·78	8·58

Das 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin unterscheidet sich von den beiden isomeren Condensationsproducten der Picolinsäure und der Nicotinsäure in vieler Beziehung. Das Krystallisationsvermögen ist, ähnlich dem des 3-(αγ-Diketobutyl)-Pyridins ein viel geringeres als beim 2-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin. Gegen Alkalien verhält es sich ebenso wie die letztere Verbindung, ziemlich widerstandsfähig, indem es erst durch längeres Kochen mit concentrierten Alkalien zersetzt wird. Mit Hydroxylamin gibt es unter den bei den Versuchen mit den beiden isomeren Diketonen eingehaltenen Bedingungen nur ein Monoxim,

während beim 2-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridin sowohl ein Monoxim als auch ein Dioxim erhalten wurde, und das 3-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridin nur ein Dioxim lieferte.

Chloroplatinat. Das Condensationsproduct löst sich in verdünnter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Wird diese Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein krystallinischer, rothbrauner Niederschlag aus. Derselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißer Salzsäure (1 Theil concentrierte HCl auf 1 Theil H_2O) gereinigt und über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das Chloroplatinat stellt kleine, rothbraune, glänzende Blättchen dar, die in Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Sie zersetzen sich bei circa 228°, ohne zu schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel $2(C_9H_9NO_2+HCl)+PtCl_4$.

0·3495 *g* Substanz gaben 0·0917 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4PtCl_6$
Pt	26·23	26·47

Jodmethyladditionsproduct. Die Lösung des Condensationsproductes in Alkohol wird mit einem Überschusse von Jodmethyl $^1/_2$ Stunde am Wasserbade gekocht. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem röthlichgelben Krystallbrei, der in Wasser aufgenommen wurde. Im Vacuum über Schwefelsäure scheiden sich nach einiger Zeit goldgelbe, glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurden.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_5H_4N.(JCH_3).CO.CH_2.CO.CH_3$ übereinstimmten.

I. 0·2596 *g* Substanz gaben 0·1985 *g* AgJ.

II. (Methylbestimmung nach Herzig-Meyer) 0·39 *g* Substanz gaben 0·303 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_2J$
J	41·32	—	41·63
CH_3......	—	4·94	4·91

Einwirkung von Alkalien. Ähnlich wie beim 2-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridin ist auch beim vorliegenden Condensationsproducte ein längeres Kochen mit concentrierten Alkalien erforderlich, um eine Zersetzung desselben herbeizuführen. Das Condensationsproduct spaltet sich bei dieser Zersetzung in Isonicotinsäure und Aceton. Nachdem das Condensationsproduct längere Zeit in der Retorte mit concentrierter Kalilauge gekocht worden war, wurde das Reactionsproduct der Destillation unterworfen, um das Aceton im Destillate mit der Jodoformreaction nachzuweisen. Der Rückstand, der bei der Wasserdampfdestillation blieb, wurde mit Essigsäure angesäuert und in der Hitze mit essigsaurem Kupfer versetzt. Beim Erkalten scheiden sich graublaue Blättchen aus, die mit Wasser gut gewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Flüssigkeit wird am Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten scheiden sich kleine weiße Krystalle aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und sich sowohl durch den Schmelzpunkt (31°), als auch durch ihr Verhalten gegen Kupferlösung als Isonicotinsäure erwiesen.

Einwirkung von Hydroxylamin. Die Lösung des Condensationsproductes in verdünntem Alkohol wurde mit der wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Dabei wurde bei den ersten Versuchen auf 1 Molecül des Condensationsproductes 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat, bei weiteren Versuchen jedoch 2 Molecüle Hydroxylaminchlorhydrat angewendet. Bei allen Versuchen erhielt ich denselben Körper, ein Monoxim. Die Mischung der Lösungen des Condensationsproductes und des Hydroxylaminchlorhydrates wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt, um das Hydroxylamin frei zu machen. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich zu Drusen verwachsene, farblose Krystalle ausgeschieden. Der Alkohol wurde abdestilliert, die zurückbleibende wässerige Lösung mit den suspendierten Krystallen mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Krystalle sich langsam, aber vollständig lösen. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus

welchem das Monoxim in kleinen glänzenden, farblosen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 164 bis 165° (uncorr.), ist in Wasser und Alkohol schwer, in Äther ziemlich leicht löslich. Die Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel eines Monoxims, $C_5H_4N.CO.CH_2.C(NOH).CH_3$, übereinstimmten.

I. 0·1955 *g* Substanz gaben 26·5 *cm*³ N bei 11·5° C. und 744·5 *mm* B.
II. 0·3063 *g* Substanz gaben 0·6785 *g* CO_2 und 0·1507 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$
	I	II	
N........	16·00	—	15·73
C........	—	60·39	60·67
H........	—	5·45	5·61

Einwirkung von Anilinchlorhydrat. 1 *g* des Condensationsproductes, 0·8 *g* Anilinchlorhydrat, beide in absolutem Alkohol gelöst, werden durch mehrere Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach Verdunsten des größten Theiles des Alkohols scheiden sich rothe, seidenglänzende Nadeln aus. Beim Trocknen an der Luft verlieren sie zum Theile ihre rothe Farbe, welche beim Erwärmen auf 100° vollständig in eine lichtgelbe übergeht. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Benzol fast unlöslich. Die lichtgelbe, wässerige Lösung scheidet nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich als freie Base erwies.

Durch Zusatz eines Überschusses von doppeltkohlensaurem Natron scheidet sich aus der wässerigen Lösung ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag aus, der sich sehr leicht in Äther löst. Der Äther wird abgedunstet, der röthlichgelbe Rückstand aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Das so erhaltene Anilid bildet gelbliche, blättchenförmige Krystalle, die bei 103 bis 104° schmelzen. Das Anilid ist in Wasser unlöslich, leicht in Äther, Benzol und Alkohol. In verdünnter Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien sowohl, als auch mit verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Anilin. Die Analysen ergaben Zahlen,

die mit den für die Formel eines Anilids $C_5H_4N.CO.CH_2$ $.C(NC_6H_5).CH_3$ berechneten übereinstimmten.

I. 0·1885 *g* Substanz gaben 18·5 *cm*³ N bei 15° C. und 750 *mm* B.
II. 0·1755 *g* Substanz gaben 0·489 *g* CO_2 und 0·0925 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{14}N_2O$
N	11·53	—	11·76
C	—	75·95	75·63
H	—	5·85	5·88

Methylpyridilchinolin. C. Beyer hat durch Einwirkung von concentrierter H_2SO_4 auf das Anilid des Benzoylacetons ein Phenylchinaldin erhalten, das sich als identisch mit einem Körper erwies, zu dem C. Beyer und Königs auch gelangten durch Condensation von *o*-Amidobenzophenon mit Aceton, und daher als γ-Phenylchinaldin aufzufassen ist. Auch das Anilid des 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin spaltet beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure 1 Molecül Wasser ab, unter Bildung eines gut krystallisierten Körpers, welchen man per analogiam wohl die Formel eines γ-Pyridilchinaldins zusprechen kann.

Es wurden 2 *g* des Anilids mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge concentrierter Schwefelsäure durch zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit hierauf in Eiswasser gegossen, die grünlichbraune Lösung stark verdünnt und mit Natriumdicarbonat im Überschuss versetzt, wodurch eine reichliche Ausscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages stattfand, der sehr leicht von Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde wiederholt aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich aus dem heißen Ligroin beim Erkalten in schönen, weißen, zu Gruppen vereinigten Krystallen aus. Dieselben sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Ligroin leicht löslich. Sie schmelzen bei 101 bis 102° ohne Zersetzung. In verdünnter Salzsäure lösen sie sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Abdunsten eine weiße Krystallmasse zurücklässt. Auch durch längeres Kochen

mit verdünnter Kalilauge tritt keine Veränderung ein. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel eines Methylpyridilchinolins, $C_5H_4N.C_9H_5.N.CH_3$

C_5H_4N

CH_3

N

gut übereinstimmten.

I. 0·161 *g* Substanz gaben 17 *cm³* N bei 12° C. und 746 *mm* B.
II. 0·1955 *g* Substanz gaben 0·583 *g* CO_2 und 0·093 *g* H_2O.
III. 0·2775 *g* Substanz gaben 0·8287 *g* CO_2 und 0·131 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$
	I	II	III	
N	12·45	—	—	12·72
C	—	81·32	81·44	81·81
H	—	5·28	5·22	5·45

4-(αγ-Diketopropylphenyl)-Pyridin.

In ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridins, gieng ich auch bei der Condensation des Isonicotinsäureesters mit Acetophenon vor. Auch hier habe ich die ätherische Lösung des Esters mit der genau berechneten Menge Acetophenon der Einwirkung von Natriumäthylat ausgesetzt und nach 48stündigem Stehen, ohne vorher zu erwärmen — ein Erwärmen verschlechtert infolge der größeren Zersetzlichkeit dieses Condensationsproductes die Ausbeute — das Condensationsproduct auf genau dieselbe Weise, wie ich sie bei der Darstellung des 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridins beschrieben habe, isoliert. Dasselbe wurde auch durch Destillation im Vacuum und nachfolgendes Umkrystallisieren aus heißem Ligroin gereinigt. Das bei 18 *mm* und 233° C. übergehende Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer röthlichweißen, porzellanartigen Masse. Aus Ligroin krystallisiert es in kleinen, schlecht ausgebildeten, fast farblosen Nadeln. Dieselben lösen

sich leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und schmelzen bei 80° C. Aus der alkoholischen Lösung wird das Diketon in weißen, seidenglänzenden, zarten Nadeln ausgeschieden. Mit Eisenchloridlösung gibt die Lösung desselben eine tiefrothe Färbung.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der für die Formel $C_5H_4N.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ berechneten übereinstimmten.

I. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·5078 *g* CO_2 und 0·083 *g* H_2O.
II. 0·1731 *g* Substanz gaben 0·4715 *g* CO_2 und 0·0755 *g* H_2O.
III. 0·303 *g* Substanz gaben 16·75 *cm*³ N bei 14° C. und 741 5 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$
	I	II	III	
C	74·24	74·29	—	74·66
H	4·94	4·84	—	4·88
N	—	—	6·44	6·22

Chlorhydrat. Wird die alkoholische Lösung des Condensationsproductes mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein grünlichgelber, flockiger Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wird. Das Chlorhydrat bildet grünlichgelbe, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Sie wurden zuerst im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmung entsprach der Formel $C_{14}H_{11}NO_2.HCl$:

0·3172 *g* Substanz gaben 0·175 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}NO_2Cl$
Cl	13·64	13·57

Chloroplatinat. Wird die Lösung des Chlorhydrates mit einer Platinchloridlösung versetzt, so entsteht ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser und Alkohol vollständig ausgewaschen wurde. Ein Umkrystallisieren aus

verdünnter oder concentrierter Salzsäure war nicht möglich, da beim Erwärmen Zersetzung eintrat. Die zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknete Substanz stellt ein dunkelgelbes, kleinkrystallisches Pulver dar, das in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den für die Formel $2(C_{14}H_{11}NO_2+HCl)+PtCl_4$ berechneten übereinstimmten.

0·2425 *g* Substanz gaben 0·0545 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_4PtCl_6$
Pt	22·47	22·67

Einwirkung von Säuren und Alkalien. Wie schon oben erwähnt, tritt beim Erhitzen des Platinsalzes mit Salzsäure Zersetzung ein unter Bildung von Acetophenon, welches durch seinen charakteristischen Geruch sofort erkennbar ist. Ebenso zersetzlich ist das Condensationsproduct selbst, sowohl beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien, als auch bei längerem Kochen mit Wasser.

Einwirkung von Hydroxylamin. Zuerst versuchte ich die Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrates unter denselben Bedingungen, die ich bei der Darstellung des Oxims des 4-($\alpha\gamma$-Diketobutyl)-Pyridins eingehalten habe, indem ich zur alkoholischen Lösung des Condensationsproductes eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und die entsprechende Menge Natronlauge zusetzte. Aber selbst nach zehntägigem Stehenlassen und auch bei einem Überschusse von Natronlauge erzielte ich nur eine sehr geringe Ausbeute an einem krystallisierten Körper, der sich als identisch erwies mit einem Isoxazolderivat, das ich auf folgende Weise in guter Ausbeute erhalten habe.

Die absolut alkoholische Lösung des 4-($\alpha\gamma$-Diketopropylphenyl)-Pyridins wurde mit einer ebensolchen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat durch einige Stunden am Wasserbade gekocht. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestilliert worden war, wurde die übrige Lösung mit Wasser versetzt,

wodurch reichliche Ausscheidung von silberglänzenden Blättchen eintrat. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dieser Körper stellt weiße, silberglänzende Blättchen dar, die bei 165° schmelzen, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol sind. Bemerkenswert für die Beurtheilung der Constitution ist, dass sie sowohl in wässeriger, als auch alkoholischer Kalilauge nicht löslich sind. Bei längerem Kochen sowohl mit Kalilauge, als auch mit verdünnten Säuren tritt keine Zersetzung ein. Die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren und Alkalien, die Unlöslichkeit in den letzteren, sowie die Ergebnisse der Analysen beweisen, dass man hier nicht ein Oxim, sondern ein durch Wasserabspaltung aus demselben entstandenes Isoxazolderivat vorliegen hat, dem entweder die Formel I oder II zukommt, je nachdem die :NO.H-Gruppe in die α- oder γ-Stellung zur Pyridilgruppe eingetreten ist.

```
C5H4N—C---CH            C5H4N—C==CH
      ||   ||                 |   |
      N   C.C6H5              O   C.C6H5
       \ /                     \ //
        O                        N
```

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den für die Formel $C_5H_4N.C_3H.NO.C_6H_5$ berechneten übereinstimmten.

I. 0·2108 *g* Substanz gaben 0·5822 *g* CO_2 und 0·082 *g* H_2O.
II. 0·238 *g* Substanz gaben 25 cm^3 N bei 15·5° C. und 747 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$
	I	II	
C	75·28	—	75·67
H	4·32	—	4·50
N	—	12·28	12·61

Das 4-(αγ-Diketopropylphenyl)-Pyridin unterscheidet sich vom 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin außer durch die Reaction gegen Hydroxylamin, durch seine Unbeständigkeit gegen

Säuren und Alkalien. Das Chlorhydrat des 4-(αγ-Diketobutyl)-Pyridin ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfließt an feuchter Luft, so dass eine Reindarstellung im krystallisierten Zustande schwer möglich ist. Das Chlorhydrat des 4-(αγ-Diketopropyl-phenyl)-Pyridins ist hingegen in Wasser schwer löslich und gut krystallisiert zu erhalten.

Über weitere Condensationsversuche hoffe ich demnächst berichten zu können.

Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons

von

E. Brezina.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Wie an anderer Stelle[1] erwähnt wurde, konnte die von J. Herzig und S. Zeisel[2] begonnene Untersuchung über die Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Oxyhydrochinon dank der leichten Beschaffung des Oxyhydrochinontriacetates an diesem fortgesetzt werden.

Die Einwirkung geschah in der üblichen Weise, nur dass außer der zur Alkylierung noch die zur Verseifung des Acetates nothwendige Menge wässerig-alkoholischen Kalis zu dem mit Alkohol überschichteten Oxyhydrochinontriacetat fließen gelassen wurde; dann wurde nach kurzer Zeit Brom-, respective Jodäthyl zugegeben und erhitzt. Nach dem theilweisen Abdestillieren des Alkohols wurde nochmals alkyliert, endlich auch nach Abtrennung des kaliunlöslichen Öles das kalilösliche in ähnlicher Weise behandelt.

So wurden aus 630 *g* Acetat, entsprechend 315 *g* Oxyhydrochinon, mit Bromäthyl circa 340 *g* kaliunlösliches Öl erhalten, aus 1100 *g* Acetat, entsprechend 550 *g* des Phenols, mit Jodäthyl, bei allerdings viel kürzerer Einwirkung, circa 470 *g*, also Ausbeuten von 106, beziehungsweise 85% des Gewichtes des Phenols, wie sie bei diesen Alkylierungen normal sind (Herzig und Zeisel erhielten 96%).

[1] Monatshefte für Chemie, XXII.

[2] Monatshefte für Chemie, X, 149.

Das Öl war stark gelb gefärbt. Aus einer Alkylierungspartie krystallisierte ein Körper, der künftig mit *A* bezeichnet werden soll; dass er auch an dieser Stelle erhalten wurde, ist wichtig, da dadurch gezeigt wird, dass derselbe nicht etwa durch die folgende Vacuumdestillation entstanden ist. Von den Krystallen wurde abgesaugt, das ablaufende Öl im Vacuum bei etwa 20 *mm* destilliert: es gieng von circa 150° an Öl über; bei 200° wurde unterbrochen, da Zersetzung zu bemerken war. Das Übergegangene betrug bei der ersten Darstellung (Bromäthyl) circa 210 *g*, bei der zweiten (Jodäthyl) circa 300 *g*, also beiläufig zwei Drittel des Kaliunlöslichen.

I. Destillationsrückstand.

Derselbe war braun und nach seinem Geruche anscheinend zersetzt. Beim Stehen schieden sich Krystalle aus, noch mehr beim Anrühren mit Alkohol. Die Mischung des letzteren mit dem Öle wurde von den Krystallen abgesaugt, diese mit Alkohol gewaschen; sie stellten nunmehr eine kaum gelbliche Masse dar. Der Körper ist identisch mit dem vor der Destillation ausgeschiedenen und wird unter *A* beschrieben werden; er ist Bisoxyhydrochinonhexaäthyläther. Bei dem Versuche, einen Theil des Gesammtrückstandes im Vacuum weiter zu destillieren, gieng wohl selbst noch bei 250° Öl über, doch war im Destillate der Körper *A* nicht nachzuweisen, er scheint also sehr schwer flüchtig zu sein. Es wurden von ihm bei der ersten Darstellung circa 13·4 *g*, bei der zweiten circa 25 *g* erhalten; also waren 2·5%, respective 2·7% des Ausgangsmaterials in ihn verwandelt worden.

Es liegt hier eine Oxydation des Oxyhydrochinons oder des Oxyhydrochinontriäthyläthers zu einem Diphenylderivat vor; neben diesem können im Rückstande nach den Erfahrungen beim Diresorcin[1] Homologe und Pseudoäther des Bisoxyhydrochinons, möglicherweise auch höhere Condensationsproducte der Diphenylreihe vorhanden sein. Doch konnte der Rückstand trotz vielfacher Versuche weder gereinigt, noch daraus ein

[1] Monatshefte für Chemie, X, 148; XI, 413.

festes Derivat isoliert werden, wohl hauptsächlich wegen der großen Menge der Zersetzungsproducte.

Bisoxyhydrochinonhexaäthyläther.

Der Körper krystallisierte aus dem Öle in Tafeln, aus Alkohol in weißen schimmernden Nadeln. Aus dem genannten Lösungsmittel mehrmals umkrystallisiert, zeigte er den constanten Schmelzpunkt 100 bis 102° (uncorr.).

I. 0·1878 *g* Substanz gaben 0·1394 *g* H_2O und 0·4704 *g* CO_2.
II. 0·2097 *g* Substanz gaben 0·1502 *g* H_2O und 0·5277 *g* CO_2.
III. 0·1491 *g* Substanz gaben 0·5034 *g* AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$
	I	II	III	
C	68·31	68·63	—	68·83
H	8·33	8·04	—	8·20
OC_2H_5	—	—	64·75	64·61

Die Analysen zeigen ein Hexaäthoxydiphenyl an, wenngleich Moleculargewichtsbestimmungen durch Schmelzpunktserniedrigung in Phenol, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nicht genau sind.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$
	I	II	III	
Substanz in Gramm	0·3170	0·3147	0·2873	—
Phenol in Gramm	16·56	15·55	17·61	—
Depression in Graden	0·37	0·41	0·34	—
Moleculargewicht	382	365	355	418

Dabei ist die moleculare Depression des Phenols mit 74° angenommen.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; mit concentrierter Schwefelsäure wird er roth, in der Hitze grün.

Die Messung von Krystallen, die beim Abdunsten einer ätherischen Lösung erhalten worden waren, hatte Prof. v. Lang die Güte auszuführen; er schreibt darüber wie folgt:

»Die kleinen wasserhellen Krystalle sind wohlausgebildete, sehr dünne Tafeln parallel 001. Sie gehören in das triklinische System und sind gebildet von den Flächen 001, 111, $\bar{1}11$, $1\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}1$. Elemente $a:b:c = 0\cdot6633:1:1\cdot2856$; $bc = 78° 37'$; $ca = 89° 21\cdot5'$; $ab = 100° 35'$.«

Bisoxyhydrochinon.

Da im vorhin beschriebenen Körper ein Bisoxyhydrochinonhexaäthyläther vorlag, so war es interessant, das Entäthoxylierungsproduct zu untersuchen. Es existieren vier Hexaoxybiphenyle,[1] von denen eines, das δ-Hexaoxybiphenyl, ein Bisoxyhydrochinon ist. L. Barth und J. Schreder erhielten es in der Natronschmelze des Hydrochinons[2] neben Oxyhydrochinon und Dihydrochinon. Da auch im vorliegenden Falle die oxydierende Wirkung des Kalis das Auftreten des Körpers veranlasst haben dürfte, so war ja zu erwarten, dass die beiden Hexaoxybiphenyle identisch sein würden.

Um dies zu untersuchen wurde der Äther mit der sechsfachen Menge Jodwasserstofflösung vom specifischen Gewichte 1·7 entäthoxyliert. Allmählich schieden sich blätterige Massen ab, die abgesaugt, mit schwefliger Säure gewaschen und getrocknet wurden. Sie zeigten reinweiße Farbe; es wurden so circa 80% der Theorie erhalten.

Zum Vergleich seien die Eigenschaften des Körpers mit denen des δ-Hexaoxybiphenyls zusammengestellt.

	δ-Hexaoxybiphenyl	Körper *A*
Verhalten in der Hitze:	Gegen 290° Schwärzung.	Gegen 200° Schwärzung.
Färbung an der Luft:	Blau, dann schwarz; sehr wenig haltbar.	Grünbraun; trocken gut haltbar.
Lösung mit $FeCl_3$:	Roth, dann schmutzigbrauner Niederschlag.	Grünschwarzer Niederschlag.
Färbung mit Kali:	Blutroth.	Roth, dann grün.

[1] Beilstein, 3. A., II. Bd., S. 1041.

[2] Monatshefte für Chemie, IV, 176; V, 589.

Sind die Unterschiede durch verschiedene Reinheit vielleicht auch zu erklären, so geben jedenfalls die Eigenschaften keine Anhaltspunkte für die Identität.

L. Barth und J. Schreder erhielten durch Acetylierung nach Liebermann und Umkrystallisieren des Productes aus Alkohol, von dem große Mengen nothwendig waren, ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte 172°.[1] Hier verlief die Reaction nicht so einfach.

Acetylierung.

1·9 *g* des Bisoxyhydrochinons wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid und 2 *g* Natriumacetat 2 Stunden gekocht, dann in Wasser gegossen. Die gelblich-weiße Fällung wog 3·5 *g*. Aus Alkohol, von dem sie die mehrhundertfache Menge zur Lösung braucht, oder aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert zeigt das Product den Schmelzpunkt 240 bis 245° (uncorr.) im zugeschmolzenen Röhrchen. Der Körper, von dem 0·7 *g* rein erhalten wurden, soll *A* genannt werden. Aus seinen Laugen wurde durch Abdampfen und Umkrystallisieren aus Benzol ein Körper *B* vom Schmelzpunkte 169 bis 172° (uncorr.) isoliert, von dem 0·6 *g* reines Product vorhanden waren; doch überwiegt offenbar seine Gesammtmenge bedeutend die von *A*. Dies zeigt auch die große Gesammtausbeute (3·5 *g* aus 1·9 *g*); denn wenn alles Hexaoxybiphenyl in den Körper *A* verwandelt worden wäre, so könnten dessen Formel nach (s. u.) nur etwa 3·0 *g* erhalten werden, dagegen von *B* entsprechend circa 3·8 *g*.

Körper *B*.

I. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·0722 *g* H_2O und 0·3904 *g* CO_2.

II. 0·2540 *g* Substanz gaben CH_3COOH, die 30·9 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge brauchte, nach F. Wenzel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_3O)_6$
	I	II	
C	57·09	—	57·34
H	4·34	—	4·42
C_2H_3O	—	52·34	51·41

[1] Monatshefte für Chemie, V, 600.

Der Körper ist also Hexaacetylbisoxyhydrochinon und könnte seinem Schmelzpunkte und seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol nach, die allerdings geringer ist wie bei *A*, wohl das Acetylproduct von L. Barth und J. Schreder sein. Charakteristisch sind für ihn die Eigenschaften, aus Benzol krystallisiert, beim Eintrocknen ungemein hart zu werden und beim Reiben durch elektrische Abstoßung zu zerstäuben; mit concentrierter Schwefelsäure wird er grün.

Körper *A*.

Er ist in wässerigem, sehr verdünntem Kali unlöslich, wird mit concentriertem, insbesondere alkoholischem Kali grün, beim Erhitzen roth, mit concentrierter Schwefelsäure blaugrün.

I. 0·1550 *g* Substanz (1. Darst.) gaben 0·0538 *g* H_2O und 0·3384 *g* CO_2.
II. 0·1767 *g* Substanz (2. Darst.) gaben 0·0638 *g* H_2O und 0·3822 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{12}H_4O(OC_2H_3O)_4$
C	59·54	58·96	59·97
H	3·89	4·05	4·03

Die Verbindungszahlen stimmen auf ein Tetraacetoxydiphenylenoxyd, entstanden durch Anhydrisierung des Bisoxyhydrochinons und darauffolgende Acetylierung.

(OH_2) $(OH)_2$ — OH OH $-H_2O$ → $(OH)_2$ $(OH)_2$ — O → $(OC_2H_3O)_2$ $(OC_2H_3O)_2$ — O

Übrigens würde ein aus dem Hexaacetoxydiphenyl durch Essigsäureabspaltung entstehendes Product, etwa von nebenstehender Formel

$(OC_2H_3O)_2$ $(OC_2H_3O)_2$ — CH_2 O — CO

dieselben Verbrennungszahlen liefern. Eine Acetylbestimmung könnte da entscheiden, doch gab der Körper bei derselben je nach Concentration der Schwefelsäure, Dauer und Höhe der Erhitzung so differente Zahlen, dass sie zu einer Entscheidung nicht herangezogen werden konnten. Gegen die zweite Möglichkeit spricht allerdings der Umstand, dass der Körper *B*, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat energisch behandelt, nicht in *A* übergeht.

Um den Körper *A* näher zu untersuchen, wurde versucht, denselben in größerer Menge zu erhalten, indem das Bisoxyhydrochinon mit viel Natriumacetat und einer Spur Eisessig im Wasserbade erhitzt wurde, wobei Verfärbung eintrat, dann erst mit Essigsäureanhydrid behandelt (neuerdings Aufhellung). Doch blieb die Ausbeute an dem Körper *A* dieselbe, was den Gedanken nahelegt, ob nicht etwa schon bei der Entäthoxylierung durch concentrierte Jodwasserstofflösung jene Anhydrisierung eingetreten war.

II. Destillat.

Das destillierte Öl war hellgelb, roch stark aromatisch und zeigte bitteren Geschmack. Beim Stehen krystallisierten kleine Mengen des Oxyhydrochinontriäthyläthers[1] aus, größere bei 0°, die bei derselben Temperatur vom Öle getrennt wurden; dasselbe wurde bei —10° wiederholt und so bei der ersten Darstellung im ganzen circa 70 *g*, bei der zweiten circa 100 *g* Triäther erhalten, doch war in letzterem Falle weniger sorgfältig ausfrieren gelassen worden. Im Filtrate war noch viel Äther aufgelöst. So gab ein Öl der ersten Darstellung beim Nitrieren ein Fünftel des Gewichtes an Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther. Doch zeigte anderseits eine Äthoxylbestimmung, die 44·4% ergab, gegen 64·3% des Triäthers, dass Pseudoäther vorhanden sind; Herzig und Zeisel hatten bei dem Gesammtkaliunlöslichen 50·28% gefunden.

Das vom Triäther abgesaugte Öl wurde einer Fractionierung im Vacuum unterworfen. Es wurde mit einem Aufsatze, wie ihn W. Hirschel[2] zu einem ähnlichen Zwecke mit Erfolg

[1] Siehe die eingangs erwähnte Arbeit.

[2] Über die Vacuumdestillation. Öst. Chem. Ztg., 1900, Nr. 21.

benützt hat, destilliert, doch statt der Perlen ein Platinnäpfchen benützt. Bei der Destillation unter 15 *mm* Druck, bei der aber, wie auch die Menge des Rückstandes anzeigt, starke Oxydation eintrat, vertheilten sich 300 *g* Öl aus beiden Darstellungen in folgender Weise:

Temperatur	Menge	Temperatur	Menge
Unter 130°	3·4 *g*	158 bis 165°	18 *g*
130 bis 135°	2·6	Über 165	58
135 » 145°	2·5	$C_6H_4(OC_2H_5)_2$ ...	2·0
145 » 150°	14	$C_6H_3(OC_2H_5)_3$ ...	40
150 » 155°	63	Verluste	30·5
155 » 158°	66		300·0 *g*

Aus der Fraction 130 bis 135° krystallisierten 2 *g* eines Körpers in großen durchwachsenen Tafeln, die, aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 68 bis 70° zeigten und deren Analysenzahlen ein Diäthoxybenzol anzeigten, das nach dem Schmelzpunkte nur Hydrochinondiäthyläther sein konnte. Auch ein Mischungsschmelzpunkt mit echtem Diäthyläther bestätigte die Identität. Der Körper stellt wohl ein Alkylierungsproduct des als Verunreinigung in meinem Ausgangsmateriale, dem Chinon, vorhandenen Hydrochinons dar. Er ist im Vacuum ungemein flüchtig.

Prof. v. Lang hatte die Güte, Krystalle des Körpers, die aus Ligroin erhalten worden waren, zu messen:

»Die monoklinischen Krystalle sind Tafeln parallel der Fläche 001. Sehr dünne Krystalle zeigen außerdem nur die Fläche 110, etwas dickere Tafeln aber noch die Fläche 010 und 111. Elemente $a:b:c = 0·9371:1:1·2493$; $ac = 109° 52'$.«

Aus den Fractionen 145 bis 150° und 150 bis 155° konnten weitere 40 *g* des Oxyhydrochinontriäthyläthers ausfrieren gelassen werden, doch waren auch dann noch, wie Nitrierungsversuche zeigten, sowohl in diesen, als auch in der nächsthöheren Fraction ziemlich bedeutende Mengen des Äthers gelöst.

Dagegen wurde in der Kälte aus den Fractionen 155 bis 159° und 158 bis 165° ein neuer Körper ausgeschieden. Es wurde so bei —10° circa 50 *g* einer Krystallmasse erhalten, von der bei mehrmaligem Aufschmelzen, Wiedererstarrenlassen

und Absaugen bei immer höherer Temperatur (zum Schlusse 16 bis 21°) 6·5 *g* eines Körpers blieben, der als Äthyloxyhydrochinontriäthyläther beschrieben werden wird.

Auffallend ist die weitaus hellere Färbung und der reinere Geruch der Fractionen über 155°, was wohl auf eine geringere Luftoxydation der enthaltenen Körper zurückzuführen sein dürfte. Dagegen war der Rückstand (über 165°) sehr stark braun, dick und zeigte durch den Geruch Zersetzung an. Vielleicht könnte bei extrem niederem Vacuum noch ohne Zersetzung daraus Öl destilliert werden, und es dürften darin größere Mengen des Äthyloxyhydrochinontriäthyläthers enthalten sein, da dessen relative Menge von der Fraction 155 bis 158° zur Fraction 158 bis 165° zunimmt.

Von einzelnen Fractionen wurden Analysen gemacht, deren Resultate mit denen von Herzig und Zeisel aus dem rohen kaliunlöslichen Öl zusammengestellt werden sollen:

	OC_2H_5	C	H	O	O als OC_2H_5	Carbonyl-O
Kaliunlösliches	50·28	70·02	8·97	21·01	17·8	3·2
Fraction 150 bis 155°..	48·7	69·92	9·05	21·03	17·3	3·7
» 158 » 165°..	47·7	70·34	8·45	21·21	16·9	4·3
» über 165°..	36·2	68·75	8·82	22·43	12·8	9·6

Der Carbonylsauerstoff ist als Differenz des Gesammtsauerstoffes und des im Äthoxyl vorhandenen berechnet.

Von den Zahlen der letzten Horizontalreihe muss man absehen; das Sinken des Kohlenstoffgehaltes auf den Wert des Triäthoxybenzol sowie das plötzliche Ansteigen des nichtäthoxylen Sauerstoffes deutet auf starke Oxydation hin, die, wie zu beobachten war, in gleichmäßiger Weise bei jeder neuen Fractionierung eintrat.

Bei den ersten drei Reihen dagegen ist ein allmähliches Steigen des Carbonylsauerstoffes bei ziemlich gleichbleibender Elementarzusammensetzung bemerkbar, das auf immer stärkere Bildung von Pseudoäthern deutet. Speciell bei der Fraction 155 bis 158°, wo ja, wie gezeigt wurde, größere Mengen des Äthyloxyhydrochinontriäthyläthers und außerdem auch Oxyhydrochinontriäthyläther vorhanden sind, muss der übrige Theil ziemlich tiefen Äthoxyl- und hohen Carbonylgehalt haben, deren Sauerstoffmengen sich etwa wie 2 : 1 verhalten könnten;

dieses Verhältnis, sowie den Kohlenstoffgehalt könnte man sich am leichtesten aus dem Vorhandensein der Verbindungen $C_6H_2(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)_2$ und $C_6H(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)_2$ erklären.

Versuche, aus den Fractionen durch Salpetersäure, Brom oder Hydroxylamin feste Derivate solcher Verbindungen zu isolieren, blieben leider bisnun ohne Erfolg.

Äthyloxyhydrochinontriäthyläther.

Die aus der Fraction 155 bis 158° durch oftmaliges Ausfrierenlassen und Absaugen bei immer höherer Temperatur erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkte 31 bis 32° wurden im Vacuum destilliert und giengen bei 18 *mm* und 157 bis 160° (uncorr.) über, während Oxyhydrochinontriäthyläther bei 19 *mm* den Siedepunkt 152 bis 155° zeigte. Es war also trotz des Schmelzpunktes, der dem des Triäthers (34°) so nahe lag, anzunehmen, dass hier ein neuer Körper vorliege. Die Analysen bestätigten dies.

I. 0·1966 *g* Substanz gaben 0·1590 *g* H_2O und 0·5077 *g* CO_2.
II. 0·1998 *g* Substanz gaben 0·1641 *g* H_2O und 0·5123 *g* CO_2.
III. 0·2573 *g* Substanz gaben 0·7400 *g* AgJ nach Zeisel,
IV. 0·1553 *g* Substanz gaben 0·4493 *g* AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_2C_2H_5.(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	IV	
C	70·44	69·93	—	—	70·52
H	9·07	9·21	—	—	9·32
OC_2H_5	—	—	55·15	55·48	56·73

Die Zahlen stimmen auf einen Äthyloxyhydrochinontriäthyläther, wenn auch, insbesondere die Äthoxylzahlen, nicht genau.

Um größere Gewissheit zu erlangen, wurde ein Bromproduct dargestellt. In ätherischer Lösung reagierte das Product mit Brom nicht, dagegen in Eisessig. 2 *g* des Körpers wurden in 20 cm^3 Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt, 2 cm^3 Brom hinzugefügt. Nach kurzer Erwärmung wurde in Äther gegossen, mit schwefeliger Säure gewaschen, der Äther ab-

gedunstet, die bleibenden Krystalle unter ziemlich verdünnter Kalilauge umgeschmolzen, dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Sie zeigen dann den Schmelzpunkt 65 bis 67°.

0·1830 *g* Substanz gaben 0·0728 *g* H_2O und 0·2737 *g* CO_2.
0·2130 *g* Substanz gaben 0·2100 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6Br_2C_2H_5(OC_2H_5)_3$	$C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
C	40·79	42·41	32·22
H	4·46	5·09	3·39
Br	41·95	40·37	53·66

Die Übereinstimmung ist keine gute, doch sieht man jedenfalls, dass das Bromproduct des Oxyhydrochinontriäthyläthers, das unter gleichen Umständen aus diesem entsteht, hier nicht vorliegt. Übrigens erklärt auch kein anderes mögliches Bromderivat eines homologen oder Pseudoäthers des Oxyhydrochinons die Analysenzahlen. Wohl würde aber eine Verunreinigung mit etwa einem Zehntel des Gewichtes an Tribromoxyhydrochinontriäthyläther den Abweichungen genügen. Es dürften also diese in der Unreinheit des unbromierten Äthers ihren Grund haben, wie denn auch die Mutterlauge ein Product vom gleichen Schmelzpunkte, aber noch größeren Analysendifferenzen lieferte.

Es soll in der Folge die Alkylierung des Oxyhydrochinons wiederholt, die Fractionierung aber bei sehr starkem Vacuum durchgeführt werden, um so die einzelnen Fractionen in größerer Reinheit zu erhalten und möglicherweise noch neue Körper oder Derivate daraus zu isolieren. Bei dieser Gelegenheit soll auch versucht werden, die Analysen des oben beschriebenen Körpers zu rectificieren und allenfalls die Abweichungen zu erklären.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. v. Lang, der die Güte hatte, die krystallographischen Messungen auszuführen, meinen Dank abzustatten.

Über die Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd

von

G. Goldschmiedt, w. M. k. Akad. und **H. Krczmař**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

In früheren Abhandlungen[1] haben Goldschmiedt und Knöpfer über Verbindungen berichtet, welche durch Condensation aus Phenylaceton mit Benzaldehyd, einerseits unter dem Einflusse verdünnten Alkalis, anderseits durch gasförmige Salzsäure gebildet werden.

Von den hiebei beobachteten Verbindungen sind zwei von besonderem Interesse, nämlich das durch Kalilauge aus den beiden genannten Componenten unmittelbar entstehende ungesättigte Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 71° und dessen Isomeres, das durch Erhitzen des mit Salzsäure dargestellten Ketons $C_{16}H_{15}ClO$ (Chlorbenzylphenylaceton) unter Salzsäureabspaltung schon bei etwa 140° gebildet wird. Letzteres Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 53° addiert kein Brom, und es wurde deshalb für dasselbe eine ringförmige Structur unter aller Reserve als möglich angenommen, wonach der Verbindung die Formel eines Tetrahydrophenyl-β-Naphtenons zukommen würde. Für diese Auffassung konnten einige Beobachtungen angeführt werden;[2] gegen dieselbe sprach der Umstand, dass bei der Oxydation des Ketons Benzoylbenzoesäure nicht gebildet wird, sondern nur Benzoesäure.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 437; *19*, 461.

[2] Zum Beispiel, dass es nicht wie das bei 71° schmelzende Isomere beim Schütteln mit Benzaldehyd und sehr verdünnter Kalilauge in Triphenyltetrahydro-γ-Pyron überzugehen vermag.

Wäre die in Erwägung gezogene Auffassung richtig, dann müsste, wie seinerzeit ausgeführt worden ist, dem chlorhältigen Keton die Formel

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH_2—CHCl—C_6H_5,$$

hingegen dem durch KOH erzeugten, die Structur

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CO—CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5—CH \end{array}$$

zugeschrieben werden, mit anderen Worten, die Condensation fände durch Salzsäure an der Methyl-, durch Kali an der Methylengruppe des Phenylacetons statt.

Wir haben nun diese noch offene Frage zur Entscheidung zu bringen versucht und haben hiebei folgenden Weg eingeschlagen.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob die Salzsäureabspaltung aus dem chlorhältigen Producte unter Ringschluss erfolgt, oder ob das hiebei entstehende Keton $C_{16}H_{14}O$ eine ungesättigte Verbindung ist, trotzdem sie Brom nicht zu addieren vermag. Ist letzteres der Fall, so müsste durch Wasserstoffaddition aus diesem Keton dasselbe gesättigte Keton entstehen, wie bei Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in dem Keton $C_{16}H_{15}ClO$.

Wie vorgreifend mitgetheilt sei, ist dies nun wirklich der Fall; somit ist die früher für das bei 53° schmelzende Keton in Erwägung gezogene Formel eines Tetrahydro-Phenyl-β-Naphtenons unbedingt auszuschließen.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das Keton $C_{16}H_{15}ClO$.

Das Keton wurde in 96% Weingeist gelöst und unter gleichzeitigem Einleiten von feuchtem Kohlendioxyd das Fünffache der theoretischen Menge 3% Natriumamalgam eingetragen; die Temperatur wurde auf 40 bis 50° erhalten. Die Reaction dauerte unter diesen Umständen drei Tage. Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumcarbonat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen,

die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt und schließlich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb ein angenehm aromatisch riechendes, gelblich gefärbtes Öl, das in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, sondern nur glasartig erstarrte. Der Siedepunkt des Öles, das sich als halogenfrei erwies, liegt bei 311 bis 312°.

0·1513 *g* Substanz gaben 0·4743 *g* Kohlensäure und 0·0951 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O$
C	85·49	85·71
H	6·94	7·14

Moleculargewichtsbestimmung.

(Gefriermethode. Lösungsmittel: Phenol.)

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
23·02	0·4950	0·84°	184	224
	0·8695	1·40°	194	

Oxim. Es gelingt mit Leichtigkeit, aus dem Keton ein wohlcharakterisiertes, gut krystallisierendes Oxim zu erhalten, wenn man das Öl mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit in alkoholischer Lösung kocht, die Flüssigkeit in Wasser gießt und das Ausgeschiedene aus Alkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltene Substanz besteht aus kleinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 134°.

0·3119 *g* Substanz gaben bei $t = 22°$, $b = 742$ *mm* 16·9 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$
N	5·98	5·86

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das bei 51° schmelzende Keton $C_{16}H_{14}O$.

Die Reduction dieses Ketons wurde unter denselben Verhältnissen ausgeführt wie bei dem chlorhältigen Keton und das Reductionsproduct in gleicher Weise isoliert. War das Keton ein α-β-ungesättigtes, so war nach den Erfahrungen Harries[1] zu erwarten, dass die Ketongruppe gegen das Reductionsmittel resistent sei und die Anlagerung von Wasserstoff an die doppelte Bindung erfolgen werde. In diesem Falle musste das Reductionsproduct identisch mit jenem aus dem chlorhältigen Keton sein.

Es wurde ein Öl erhalten, welches dem oben beschriebenen vollkommen ähnlich war. Der Siedepunkt lag bei 309 bis 310°, also um 2° niedriger als bei jenem, eine Differenz, die bei einer so hohen Temperatur und bei dem Umstande, als der Barometerstand unberücksichtigt blieb, nicht in Betracht kommt.[2] Das aus diesem Öle dargestellte Oxim hatte den Schmelzpunkt 134°, und ein inniges Gemisch der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Oxime schmolz bei der gleichen Temperatur.

Es ist also die Identität der Oxime und somit auch jene der Ketone mit Sicherheit erwiesen, und es folgt hieraus, wie früher schon angedeutet wurde, dass aus dem chlorhältigen Keton durch Salzsäureabspaltung nicht ein Naphtenonderivat entstanden sein konnte, sondern dass die Kohlenstoffkette ungesättigt wird.

Dem chlorhältigen Keton $C_{16}H_{15}ClO$ (Chlorbenzyl-Phenylaceton) und dem daraus durch Salzsäureabspaltung entstehenden ungesättigten Keton $C_{16}H_{14}O$, sowie dem aus beiden durch Reduction erhaltenen gesättigten Keton $C_{16}H_{16}O$ muss daher dasselbe Kohlenstoffskelet zugrunde liegen. Je nachdem nun die Anlagerung des Benzaldehyds an der CH_3- oder an

[1] Ber., *28*, 501; *29*, 380.

[2] In der Retorte hinterblieb ein geringer, dickflüssiger Rückstand, der wohl ein 1,6-Diketon enthalten haben dürfte, das unter Addition von Wasserstoff durch Zusammentritt zweier Molecüle des ungesättigten Ketons in der doppelten Bindung entstanden sein dürfte (Harries).



der CH_2-Gruppe des Phenylacetons stattgefunden hat, musste dem Keton $C_{16}H_{16}O$ die Formel eines

3,4-Diphenylbutanon-2

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH_2 \end{array}$$

oder

1,4-Diphenylbutanon-2

$$\text{II.}\quad C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

zukommen.

Während das mit I zu bezeichnende Keton bisher nicht dargestellt worden ist, ist das der Formel II entsprechende in der Literatur angeführt.

Spiegel[1] hat dasselbe aus der Dihydrocornicularsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat als ein bei 324 bis 336° siedendes Öl erhalten, das den Geruch des Dibenzylketons besaß. Es war jedoch durch Nebenproducte verunreinigt, so dass auf seine Reindarstellung verzichtet werden musste. Spiegel hat auch den Versuch gemacht, das in Frage stehende Keton durch Destillation von phenylessigsaurem mit einem Überschusse von hydrozimmtsaurem Kalke zu bereiten. Der zwischen 324 bis 336° übergehende Antheil des Destillationsproductes zeigte nach seiner Angabe die vollkommenste Übereinstimmung in Geruch und Verhalten mit dem aus der Dihydrocornicularsäure hergestellten Ketone, weshalb er die Identität der beiden für sehr wahrscheinlich erklärt.

Wir haben den Versuch wiederholt, obwohl der beträchtlich höher liegende Siedepunkt des Spiegel'schen Präparates es schon unwahrscheinlich erscheinen ließ, dass unser Keton mit jenem identisch sei.

200 *g* trockener, hydrozimmtsaurer Kalk wurde mit 140 *g* trockenem phenylessigsauren Kalk innig gemischt und in mehreren Portionen aus einer ter Meer'schen Retorte destilliert.

Das Destillat, ein dunkel gefärbtes Öl, betrug 250 *g*, enthielt aber nicht unbeträchtliche Mengen Wasser, von dem es durch Chlorcalcium befreit wurde.

[1] A., *219*, 34.

Das trockene Öl wurde nun bei einem Drucke von 29 *mm* destilliert.

Die niedrig siedenden Fractionen dürften im wesentlichen Toluol und Äthylbenzol enthalten. Die höher siedenden Antheile zeigten deutliche Anzeichen von Zersetzung (Wasserabspaltung, sehr dickflüssige Rückstände, Ausscheidung von Krystallen in einer Fraction des Öles, die durch ihren Schmelzpunkt und durch Überführung in das bei 238° schmelzende Dibromid als Stilben erkannt wurden). Es wurde deshalb auf eine systematische fractionierte Destillation verzichtet und nach zweimaliger Destillation im Vacuum die einzelnen Fractionen durch Kochen mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin in die Oxime übergeführt.

Es mussten drei Ketone erwartet werden:

1. Dibenzylketon, Siedepunkt 330·6° (corr.); [1]
2. Diphenylbutanon, Siedepunkt 324 bis 336°; [2]
3. Diphenylpentanon, Siedepunkt 280 bis 285° (bei 130 *mm*).[3]

Die Hauptfraction, welche bei 19 *mm* Druck constant bei 201° übergieng, zeigte bei normalem Drucke den Siedepunkt 315 bis 320°.

Diese Substanz lieferte ein Oxim (weiße schöne Nadeln), aus dem durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Weingeist ein Präparat von beim weiteren Umkrystallisieren unveränderlichen Schmelzpunkte 123° isoliert werden konnte. Da es aus der ersten in Betracht kommenden Fraction erhalten worden war, musste erwartet werden, dass es Dibenzylketoxim sei, für welches Rattner[4] den Schmelzpunkt 119·5 angibt, während Francis[5] ihn bei 125° beobachtet hat.[6] Wir haben daher auch aus reinem Dibenzylketon das Oxim bereitet, das nach häufigem Umkrystallisieren ebenfalls den Schmelzpunkt 123° zeigte.

[1] Young, Soc., *59*, 623.

[2] Spiegel, l. c.

[3] Pechmann und Dünschmann, A., *261*, 187.

[4] B., *21*, 1316.

[5] Soc. 75, 886.

[6] Fichter und Schieß geben in einer während des Druckes dieser Abhandlung erschienenen Arbeit (B. 34, 1996) als Schmelzpunkt des Dibenzylketoxims 121—122° an.

Beide Präparate zeigen, wie alle hier in Betracht kommenden Oxime, schon früher deutliches Sintern. Ein inniges Gemisch der beiden Präparate schmilzt bei der gleichen Temperatur wie jedes einzelne.

Der Hauptbestandtheil dieser Fraction ist daher Dibenzylketon. Dieses färbt sich mit concentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen gelbbraun, während sein Oxim eine smaragdgrüne Lösung gibt.

Aus der nächst höher siedenden Fraction, deren Siedepunkt bei 24 *mm* Druck bei 205° lag, konnten wir durch sehr mühevolles fractioniertes Krystallisieren der Oxime neben geringen Mengen des obigen Oxims und niedriger schmelzenden, nicht weiter berücksichtigten Fractionen einen Antheil gewinnen, der den Schmelzpunkt 120° unter vorausgehendem Sintern zeigte. Obzwar durch weiteres Umkrystallisieren sich dieser Schmelzpunkt nicht mehr erhöhte, wäre es doch schwer gewesen, mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier ein anderes Oxim vorliegt als jenes des Dibenzylketons, da die Analyse hierüber keinen Aufschluss zu geben vermag, und dieses Oxim wie jenes die grüne Färbung mit Schwefelsäure zeigt. Wir glauben aber immerhin, dieses Oxim als das des 1,4-Diphenylbutanon-2 bezeichnen zu können, weil der Schmelzpunkt eines Gemisches des bei 120° schmelzenden Präparates mit dem bei 123° schmelzenden Dibenzylketoxim sich schon bei 110° verflüssigte.

Die höchst siedende Fraction (bei gewöhnlichem Drucke über der Thermometergrenze, bei 37 *mm* über 234°) lieferte ein Oxim, das in reinem Zustande bei 94° unter vorhergehendem Sintern schmilzt. Pechmann und Dünschmann[1] haben für 1,5-Diphenylpentanonoxims den Schmelzpunkt 92° beobachtet.[2] Wir haben zur größeren Sicherheit dieses Keton durch Destillation von reinem hydrozimmtsauren Kalk dargestellt und fanden bei dessen Oxim denselben Schmelzpunkt; auch zeigte die

[1] A., *261*, 188.

[2] Nach einer während des Druckes dieser Abhandlung erschienenen Angabe Wedekinds (B. 34, 2070) wäre 92° der Schmelzpunkt des 1, 5-Diphenylpentanonoxims.

Mischung der beiden Präparate keine Depression des Schmelzpunktes.

Das Oxim des Diphenylpentanons löst sich farblos in concentrierter Schwefelsäure auf. Es sind demnach, wie zu erwarten war, in dem Destillationsproducte drei Ketone enthalten, welche als Dibenzylketon, 1,4-Diphenylbutanon-2 und 1,5-Diphenylpentanon-3 anzusehen sind. Aus dem Umstande, dass selbst nach zweimaliger Vacuumdestillation aus nahezu constant siedenden Fractionen nur Gemische von Oximen erhalten worden sind, geht hervor, dass Spiegel's innerhalb eines Intervalles von 12° siedendes Keton gewiss nicht reines Diphenylbutanon gewesen sein kann. Es dürfte, nach seinem Siedepunkte zu schließen, hauptsächlich aus Dibenzylketon, dessen Siedepunkt unter normalem Drucke (corr.) bei 330·6° liegt,[1] bestanden haben.

Ein Oxim vom Schmelzpunkte 134°, welches demjenigen entsprechen würde, welches das Reductionsproduct des Chlorbenzylacetophenons und jenes des aus diesem entstehenden ungesättigten Ketons liefert, konnte aus den Destillationsproducten auch nicht spurenweise isoliert werden, weshalb der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass das Phenylaceton sich unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure nicht am Methyl, sondern am Methylen mit Benzaldehyd condensiere.

Es war nun zu untersuchen, ob das ungesättigte Keton $C_{16}H_{14}O$ (Schmelzpunkt 71°), das aus denselben Componenten durch verdünnte Kalilauge gebildet wird, bei der Reduction mit Natriumamalgam das 3,4-Diphenylbutanon-2 liefern werde.

Einwirkung von Natriumamalgam auf das bei 71° schmelzende Keton $C_{16}H_{14}O$.

15 *g* Keton wurden in 96% Weingeist gelöst und unter Einleiten von Kohlendioxyd bei einer Temperatur von circa 50° mit 3% Natriumamalgam behandelt.

Das Reductionsproduct wurde, wie bei dem isomeren Keton isoliert; es stellte ein gelbliches, ziemlich dickflüssiges, angenehm riechendes Öl dar, das mit gespanntem Wasserdampf über-

[1] Young, Soc. *59*, 623.

getrieben wurde, wobei ein zäheres Öl zurückblieb. Bei gewöhnlichem Drucke siedet das Reductionsproduct über der Thermometergrenze, bei einem Drucke von 79 *mm* gieng es bei 234 bis 238° über. Das Öl wurde nun mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin gekocht, die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Weingeist umkrystallisiert. Es glich vollkommen dem bei 120° schmelzenden Oxim des 1,4-Diphenylbutanons (nur einmal wurden durch sehr langsame Krystallisation größere Prismen erhalten), das aus dem Destillationsproducte des Gemisches von hydrozimmtsaurem und phenylessigsaurem Kalk erhalten wurde, und schmilzt bei derselben Temperatur. Ein inniges Gemenge der beiden Präparate zeigte ebenfalls die Schmelztemperatur 120°, während ein solches das aus dem Oxim des Reductionsproductes mit Dibenzylketoxim hergestellt war, sich schon bei 100° verflüssigte. Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure ist wie bei den Oximen des Diphenylbutanons und Dibenzylketons smaragdgrün.

Somit ist sichergestellt, dass das Keton $C_{16}H_{16}O$, aus dem bei 71° schmelzenden Ketone durch Reduction erhalten, identisch ist mit 1,4-Diphenylbutanon-2.

Die Structur der Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd kann nun endgiltig durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden:

Durch Salzsäure erzeugtes Condensationsproduct:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CHCl \end{array}$$

3,4-Diphenyl-3-Chlorbutanon-2.

Daraus durch Salzsäureabspaltung gebildetes Keton vom Schmelzpunkte 53°:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5-CH \end{array}$$

3,4-Diphenylbutenon-2 (Stilbylmethylketon).

Condensationsproduct vom Schmelzpunkte 71° durch Vermittlung von Kalilauge entstehend:

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH=CH—C_6H_5$$

1, 4-Diphenyl-3-Butenon-2 (Cinnamenylbenzylketon).

Es ist selbstverständlich, dass durch die mitgetheilten Beobachtungen auch für das aus Diphenylaceton, Benzaldehyd und Salzsäure und nachfolgende Zersetzung des hiebei gebildeten Ketons $C_{22}H_{19}ClO$ durch Kalilauge entstehende Keton $C_{22}H_{18}O$ die von Goldschmiedt und Knöpfer[1] discutierte Möglichkeit eines Naphtenonderivates hinfällig wird.

Diesem bei 86° schmelzenden Keton kommt die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—\underset{\|}{C}—CO—CH_2—C_6H_5 \\ C_6H_5—CH \end{array}$$

1, 3, 4-Triphenylbutenon-2

zu. Die Condensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd durch Salzsäure verläuft demnach in ganz analoger Weise wie jene von Acetessigester und Benzaldehyd durch das gleiche Reagens, d. h. in beiden Fällen reagiert die Methylengruppe, was bei der so ähnlichen Structur der beiden Substanzen

$$\begin{array}{l} CH_3—CO—CH_2—C_6H_5 \\ CH_3—CO—CH_2—CO_2C_2H_5 \end{array}$$

eigentlich a priori zu erwarten gewesen wäre.

Nur der Umstand, dass das Keton, welches durch Abspaltung von Salzsäure entsteht, Brom nicht addiert, und dass es gegen kochende Kalilauge beständig ist, ließ für diese Substanz die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass das mit Chlor austretende Wasserstoffatom diesem nicht benachbart sei, wodurch ein gesättigter, cyklischer Körper entstehen müsste.

Die nun festgestellte Structur verträgt sich ganz gut mit der Thatsache, dass das Keton Brom nicht addiert; wie Müller[2] gefunden hat, verhält sich die α-Phenylzimmtsäure, welche unserem Keton in der Structur sehr ähnlich ist,

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 734.

[2] B., *26*, 659.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5-\underset{\|}{C}-CO-CH_3 & C_6H_5-\underset{\|}{C}-COOH \\ C_6H_5-CH & C_6H_5-CH, \end{array}$$

in dieser Beziehung ganz gleich, während ihr Ester Brom addiert, wie schon Cabella[1] nachgewiesen und Müller bestätigt hat. Es hängt dies jedenfalls von der stark sauren Natur des Restes CH_3-CO zusammen.

Dass anderseits bei der Condensation durch Kalilauge die CH_3-Gruppe reactionsfähiger ist als die CH_2-Gruppe, ist eine Thatsache, die der Analogie nicht entbehrt; so z. B. ist dies nach den Untersuchungen von Claissen und Ehrhardt[2] auch der Fall bei den Condensationen von Ketonen der Formel $CH_3-CO-CH_2-R$ mit Säureestern unter dem Einflusse von Natriumäthylat.

Bemerkenswert ist jedoch in unserem Falle, dass das Keton $C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5$, wie bereits in einer früheren Abhandlung erwähnt wurde, sich mit einem zweiten Molecül Benzaldehyd unter Bildung eines Tetrahydropyronderivates zu condensieren vermag; die CH_2-Gruppe wird also reactionsfähig, wenn die CH_3-Gruppe nicht mehr vorhanden ist, dass aber anderseits das Keton

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\|}{C}-CO-CH_3 \\ C_6H_5-CH \end{array}$$

unter den gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd nicht mehr zu reagieren vermag, wie wir uns neuerdings nochmals überzeugt haben.

---

[1] G., *14*, 115.
[2] B., *22*, 1009.

Über die Molekelgröße und Gasdichte des Schwefels

von

Heinrich Biltz und **Gerhard Preuner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1901.)

I. Historisch-kritische Einleitung, von Heinrich Biltz.

»Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels« haben die Herren O. Bleier und L. Kohn kürzlich an dieser Stelle[1] eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht, die mich zu einigen Bemerkungen veranlasst. Es scheint mir zweckmäßig zu sein, zunächst auf die Geschichte des Problems zurückzugreifen.

Dass vergaster Schwefel bei Temperaturen über 800° im wesentlichen aus zweiatomigen Molekeln S_2 besteht, ist durch Gasdichtebestimmungen wiederholt nachgewiesen und auch nie bezweifelt worden. Dagegen nahm man auf Grund von Gasdichtebestimmungen, die von Dumas und Mitscherlich herrühren, an, dass bei niederen Temperaturen — etwa 500° — ausschließlich sechsatomige Molekeln S_6 existieren. Es ist erst seit Veröffentlichung des Liebig-Berzelius'schen Briefwechsels[2] zugänglich, aber noch nicht genügend bekannt geworden, dass auch Liebig bald nach den Veröffentlichungen von Dumas

---

[1] O. Bleier und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, *21*, 575 (1900).

[2] Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831 bis 1845, herausgegeben von J. Carrière. J. F. Lehmann, München und Leipzig, 1893, S. 63.

und Mitscherlich (1833) nach der Dumas'schen Methode die Gasdichte des Schwefels bestimmt hat, dabei aber zu »*so enormen Differenzen*« gekommen ist, »*dass*«, so fährt er fort, »*ich mich schäme, davon zu sprechen*«, während er die Methode bei anderen Substanzen »*nicht übel*« findet. Liebig hat auf eine weitere Bearbeitung dieser Erscheinung und eine Aufklärung der »*enormen Differenzen*« verzichtet und demgemäß über seine Versuche nirgends publiciert. Das Thema blieb liegen, bis mich mein Lehrer V. Meyer im Jahre 1888 mit seiner Bearbeitung betraute.[1] Ich stellte fest, dass sich zunächst mit Hilfe des Gasverdrängungsverfahrens Molekeln S_6 nicht nachweisen ließen, die nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen vielmehr gegen die Annahme solcher Molekeln sprachen. Alsdann stellte ich fest, dass auch die Dumas-Methode keine der Molekelgröße S_6 entsprechenden Dichtewerte liefert. Das Resultat meiner Arbeit war also ein negatives, nämlich: die Annahme von sechsatomigen Schwefelmolekeln ist zu streichen; sicher ist nur die Existenz zweiatomiger Schwefelmolekeln.

Bei Temperaturen unter 800° fand ich nach dem Gasverdrängungsverfahren, wie nach der Dumas-Methode höhere Gasdichtewerte, als einem zweiatomigen Schwefel entsprechen. Die Frage, wie diese höheren Werte zu erklären sind, ließ ich offen. Ich führte[2] aus, dass entweder Abweichungen vom Gaszustande sie veranlasst haben können, oder dass es noch compliciertere, in ihrer Größenordnung uns aber unbekannte Schwefelmolekeln gäbe. Der erste dieser Erklärungsversuche, der mir damals der plausiblere zu sein schien, ist bald darauf von Ramsay,[3] dem sich Ostwald und andere anschlossen, mit Recht zurückgewiesen worden. Dass mein zweiter Erklärungsversuch in der That den Verhältnissen entspricht, war damals noch nicht zu beweisen, da die Gasdichtebestimmungsmethoden compliciertere Molekeln nicht hatten erkennen lassen und andere Methoden fehlten; ein Beweis für seine Richtigkeit wurde etwas über ein Jahr später durch die in diesem Jahre

[1] H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 920 (1888).

[2] H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 941, 942 (1888); *3*, 229 (1889).

[3] W. Ramsay, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 67 (1889).

erst durchgearbeitete und erprobte Siedemethode von Beckmann[1] geliefert. Das Beckmann'sche Ergebnis ist in der Folgezeit durch erneute Bestimmungen[2] kryoskopisch und ebullioskopisch erhärtet worden.

Die Genauigkeit meiner Dichtewerte ist theils unterschätzt, theils überschätzt worden. Kurz nach ihrer Veröffentlichung suchte Ramsay[3] und wenig später Ostwald[4] auf Grund meiner Dumas-Dichtebestimmungen die alte Formel S_6 aufrechtzuerhalten. Offenbar wurde die Zuverlässigkeit meiner Beobachtungen gegenüber denen jener alten Meister Dumas und Mitscherlich unterschätzt, trotzdem die Resultate meiner Dumas-Bestimmungen durch meine V. Meyer-Bestimmungen gestützt wurden. In der Folgezeit hat Ostwald, wie aus dem zweiten Bande seines Lehrbuches, Abtheilung 2, S. 328 bis 332 (1897) und aus seinen »Grundlinien der anorganischen Chemie«,

---

[1] E. Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 80 (1890).

[2] Von mir wurde (Zeitschr. für physik. Chemie, *19*, 425 [1896]) als ebullioskopisches Lösungsmittel Nitrobenzol verwendet, dessen Siedeconstante sich aus den mit Alizarin, Tetraphenyläthan, Phenanthenchinon ausgeführten Bestimmungen zu 50·4 berechnet. Vergl. H. Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, 1898, S. 133 Anm. Die übrigen von mir zuerst zum gleichen Zwecke verwendeten Substanzen sind zur Ableitung der Siedeconstante nicht geeignet, da ihr Siedepunkt nicht hoch genug liegt. Mit der Constanten 50·4 berechnen sich aus den 1896 ausgeführten Bestimmungen folgende Molekelgewichtswerte für den gelösten Schwefel

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung	Molekelgewicht
0·2123	18·57	0·231°	**252**
0·4000	18·57	0·440°	**249**
0·7169	18·57	0·760°	**259**

Der Formel S_8 entspricht das Molekelgewicht **256**.

Wegen seiner großen Siedeconstante und seiner bemerkenswerten Aufnahmefähigkeit für viele Substanzen, die sich in anderen Lösungsmitteln nur wenig lösen, ist Nitrobenzol ein sehr empfehlenswertes ebullioskopisches Lösungsmittel. Diese Vorzüge machten sich besonders bei der Untersuchung des Schwefels geltend. Seine Siedeconstante ist entgegen der Meinung von Bleier und Kohn (S. 581 Mitte) genügend sicher festgestellt, da die größten Abweichungen der zur Berechnung der Siedeconstante verwendeten elf Bestimmungen nicht über $3^1/_2$% vom Mittelwerte hinausgehen.

[3] W. Ramsay, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 67 (1889).

[4] W. Ostwald. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 188, 189, Anmk.

(1900), S. 267 hervorgeht, sich meiner Meinung im allgemeinen angeschlossen, nur dass er der gleich zu erwähnenden Annahme einer stufenweisen Dissociation der S_8 Molekeln eine größere Wahrscheinlichkeit beimisst, als ich es thue. Meine Zahlenwerte wurden später[1] nämlich auch an Genauigkeit überschätzt, als die kleine Abweichung, welche die nach der Dumas-Methode festgelegte Dissociationscurve gegen eine normale Dissociationscurve zeigt, zum Beweise einer stufenweisen Dissociation mit dem Zwischengliede S_6 ausgenutzt wurde. Dazu waren meine Werte nicht genau genug. Man muss bedenken, dass die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Dumas-Versuche in ganz verschiedener Weise ausgeführt worden sind und einen verschieden hohen Grad von Genauigkeit besitzen. Recht zuverlässig sind die Werte von 518 und 606°, bei denen die Temperatur durch Dämpfe siedender Substanzen von bekanntem Siedepunkte sicher erreicht und constant erhalten wurde. Viel weniger zuverlässig sind die auch durch viel weniger Einzelversuche gestützten übrigen Gasdichten, bei denen die Temperatur jedesmal während einer Dichtebestimmung luftthermometrisch gemessen werden musste, wodurch die Ausführung der Bestimmung erheblich compliciert wurde; Quecksilberthermometer, die bis zu den Versuchstemperaturen reichten, oder bequeme elektrische Thermometer gab es damals noch nicht. Für meinen Zweck aber — zu zeigen, dass es keine Molekeln S_6 innerhalb eines größeren Temperaturintervalls gäbe — reichten meine Bestimmungen aus. Dass aber die erwähnte Ausbuchtung der Curve, auf der die Theorie einer stufenweisen Dissociation basiert, wirklich vorliege, ist von mir nie behauptet worden und ist mir sehr zweifelhaft; und damit die Theorie selbst. Wie vorsichtig ich meine eigenen Versuche von Anfang an bewertet habe, zeigt am deutlichsten eine kurz nach Veröffentlichung meiner Experimentalarbeit erschienene Notiz[2] von mir, in der ich nur meinen Dumas-Dichtebestimmungen bei 518 und 606° eine größere Genauigkeit zuschrieb, den bei anderen Temperaturen erhaltenen Dumas-Werten aber nur eine »*accumulative Beweiskraft*« beimaß.

[1] E. Riecke, Zeitschr. für physik. Chemie, *6*, 430 (1890).

[2] H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 228 (1889).

Was wir über die Molekelgröße des Schwefels auf Grund von Experimentaluntersuchungen, also sicher wissen, ist kurz zusammengefasst Folgendes: Bei niederen Temperaturen besteht der Schwefel aus achtatomigen Molekeln S_8; diese Molekeln S_8 sind ziemlich unbeständig; schon wenig über dem Siedepunkte des Schwefels oder, wie in der folgenden Experimentalarbeit gezeigt wird, vielmehr schon bei seinem Siedepunkte selbst beginnen sie zu dissociieren, und zwar in zweiatomige Schwefelmolekeln; innerhalb des Dissociationsstadiums stellt der Schwefeldampf also ein Gemisch von S_8- und S_2-Molekeln dar, dergestalt, dass er nahe dem Siedepunkte wesentlich aus Molekeln S_8 besteht, denen bei steigender Temperatur immer größere Mengen von S_2-Molekeln beigemengt sind. Der Zerfall der Molekeln S_8 ist bei etwa 900° beendet. Von 900° bis zu den höchsten Temperaturen[1] hinauf bestehen nur zweiatomige Schwefelmolekeln. Andere Schwefelmolekeln als S_8 und S_2 sind nicht nachgewiesen und sind auch nicht wahrscheinlich.

Diese Präcisierung unserer augenblicklichen Kenntnisse von der Molekelgröße des Schwefels ist vielleicht nicht überflüssig, da sich auch in guten Lehrbüchern immer noch unklare Beschreibungen davon vorfinden; der alte Glaube an Molekeln S_6, der sich auf wenige in der Kindheit der Gasdichtebestimmungstechnik ausgeführte Versuche stützt, und der auch damals nur durch Liebig's Schweigen hat Eingang finden können, ist so fest gewurzelt, dass das Gesammtgewicht der eingehenden neuen Arbeiten ihn nicht auszurotten vermocht hat.

Als sehr erwünscht und angesichts der Theorie von der stufenweisen Dissociation als nöthig ist mir schon seit lange eine auf weitere Temperatur- oder Druckdifferenzen sich erstreckende Experimentalstudie über den Verlauf der Dissociation des Schwefels erschienen; mich selbst hinderte an der

[1] H. Biltz und V. Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 266 (1889).

Ausführung der Umstand, dass mir nicht geeignete Arbeitsräume zur Verfügung standen.[1] Die pyrochemische Methodik ist in den zwölf Jahren seit meinen ersten Versuchen so fortgeschritten, dass eine Serie Dumas-Dichtebestimmungen des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen mit erheblicher Genauigkeit, ohne zu große Schwierigkeit zu erreichen sein muss. Anderseits wird das Dumas-Habermann'sche Verfahren eine Serie von Versuchen bei gleicher Temperatur und wechselnden Drucken auszuführen erlauben. Durch jede dieser Serien wäre der Dissociationsverlauf des Schwefels festgelegt.

Statt dessen stellt sich die Bleier-Kohn'sche Arbeit die meiner Meinung nach wenig lockende Aufgabe, die sowohl ebullioskopisch, als auch kryoskopisch festgestellte Molekelgröße S_8 auch aus Gasdichtebestimmungen abzuleiten; wenig lockend, meine ich, denn in allen analogen Fällen dissociierender Substanzen hat man in Lösung die compliciertest zusammengesetzte Molekel mit voller Sicherheit feststellen können, so beim Jod, Phosphor, Arsentrioxyd, bei der Essigsäure; daran zu zweifeln, dass das beim Schwefel anders sein würde, lag absolut kein Grund vor.

Unzweckmäßig ist die Anlage der Arbeit. Vorversuche hatten den Verfassern gezeigt, dass Molekelgewichtsbestimmungen im gewöhnlichen Sinne nicht zum Ziele führten, weshalb sie sich entschlossen, die Dissociation des Schwefels nahe seinem Siedepunkte unter wechselndem Drucke experimentell zu verfolgen und aus dem Verlaufe des entsprechenden Dissociationscurven-Stückes auf die maximale Molekelgröße zu schließen. Zu diesem Behufe führten sie nach der von ihnen modificierten V. Meyer'schen Gasverdrängungsmethode[2] bei

[1] Nach Abfassung dieses Aufsatzes ergab sich eine Möglichkeit, die erwähnte Experimentaluntersuchung auszuführen. Im Wintersemester 1900/1901 war das für das Experimentalchemiecolleg bestimmte große Vorbereitungszimmer des Kieler chemischen Universitätslaboratoriums für mich frei; und zugleich fand sich in meinem früheren pyrochemischen Collegen, Herrn Dr. Preuner, ein Mitarbeiter, der durch Übernahme des experimentellen Theiles der Versuche eine Lösung des vorliegenden Problems ermöglichte. Die Resultate unserer Untersuchung gibt die folgende Abhandlung.

[2] O. Bleier und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, *20*, 505, 909 (1899).



einigen Temperaturen je eine Serie von Gasdichtebestimmungen des Schwefels unter wechselndem Drucke aus. Zur Feststellung einer exacten Dissociationscurve ist aber das Gasverdrängungsverfahren nie und nimmer brauchbar; die Mischung des Substanzgases mit dem Sperrgase und die damit im engsten Zusammenhange stehende Größe des Partialdruckes, dem der Substanzdampf ausgesetzt ist, ist von Versuch zu Versuch verschieden. Man muss sich nur klar machen, dass es für den Dissociationsgrad eines dissociierenden Gases nicht gleichgiltig ist, ob dieses gleichmäßig unter einem und demselben Partialdrucke steht, oder ob dieser Partialdruck nur ein mittlerer aus verschiedenen Drucken ist, dem das Gas in seinen verschiedenen Schichten ausgesetzt ist. Das letztere ist gerade beim Gasverdrängungsverfahren der Fall, und zwar in ganz uncontrolierbarer Weise. Die Bleier-Kohn'schen Zahlen (S. 615) lassen das erkennen. Nach ihnen würde der Schwefel bei 310° unter 31 *mm* Druck die Gasdichte **7·27** besitzen. Wenn man aber annimmt, dass die eine Hälfte der vergasten Schwefelmasse unter 2 *mm*, die andere unter 60 *mm* Druck stünde, so würde die erste eine Dichte von 6·00, die andere eine Dichte von 7·40 besitzen; als Mittelwert würde **6·7** erscheinen statt des erwarteten Wertes 7·27. Zwischen Dissociationsgrad und Druck herrscht eben kein einfaches Proportionalitätsverhältnis; und gerade beim Schwefel, dessen Dissociation die Dichte auf ein Viertel herabdrückt, macht sich das ganz besonders bemerkbar. Wie die Verfasser mit vollem Rechte anführen, ist der Einfluss der wechselnden Mischung des Schwefelgases mit dem Sperrgase umso geringer, je niedriger der Druck ist. Der Einfluss ist aber groß genug, um in jeder bei constanter Temperatur ausgeführten Versuchsserie die bei höheren Drucken angestellten Dichtebestimmungen fehlerhaft erscheinen zu lassen. Die recht willkürlichen Correcturen, die die Verfasser zur Ermittelung der wirklichen Partialdrucke aus den beobachteten Schwefelgasdrucken anwenden, genügen nicht, und die Curven sind nicht als genau anzusehen. Zur exacten Lösung der gestellten Aufgabe ist das Dumas'sche Verfahren das einzig brauchbare.

Bei der Beurtheilung der Bleier-Kohn'schen Arbeit ist zu berücksichtigen, dass die Curven kein genaues Bild der Versuchsergebnisse liefern. Soweit ich zu beurtheilen vermag, hätten die drei ersten Curven mit einer stärkeren Krümmung, also mit einem noch mehr der Wagerechten sich nähernden Verlaufe des oberen Astes gezeichnet werden müssen. Bei Curve 2 liegen z. B. nur vier beobachtete Punkte innerhalb, dagegen 13 außerhalb der Curve, ohne dass die vier inneren Punkte etwa weiter ab von der Curve liegen als die äußeren, vielmehr umgekehrt. Curve 5 ist voller Willkür entworfen; die gegebenen Versuchsdaten reichen zu ihrer Construction keineswegs aus.

Immerhin machen die veröffentlichten Resultate die Existenz von achtatomigen Schwefelgasmolekeln sehr wahrscheinlich; ein Resultat, das sich, wie schon bemerkt, mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit hatte voraussehen lassen.

Dagegen genügen sie nicht, den Verlauf der Dissociation des Schwefels mit erheblich größerer Sicherheit zu erweisen, als das durch die schon vorliegenden Gasdichtebestimmungen geschehen ist.

Die historisch-kritischen Untersuchungen der Verfasser, auf die, wie es auf S. 618 heißt, ein »*sorgfältiges Studium*« verwendet ist, sind dem Experimentaltheile in einem besonderen Abschnitte vorausgeschickt; zum kleineren Theile sind sie ihm eingestreut oder folgen ihm. Es kann nicht behauptet werden, dass das »*sorgfältige Studium*« der Verfasser besonders erfolgreich gewesen sei. Von den zahlreichen Ungenauigkeiten, die ihnen untergelaufen sind, seien einige erwähnt.

Auf S. 588, Anmerkung, wird angegeben, dass V. Meyer[1] vorgeschlagen habe, Dissociationsisobaren mit Hilfe des Gasverdrängungsverfahrens in der Weise festzustellen, dass in gleicher Birne bei verschiedenen Temperaturen die gleiche Substanzmenge verdampft werde. An der angegebenen Stelle

[1] V. Meyer, Ber. der deutsch. chem. Ges., *21*, 2018 (1888).

schlägt V. Meyer aber vor, bei den verschiedenen Temperaturen die Substanzmenge so zu wählen, »*dass das Verhältnis von Dampf und Luft, resp. Stickstoff, annähernd dasselbe bleibt*«; d. h. je nach der Temperatur sollen wechselnde Mengen Substanz verwendet werden.

Auf S. 579 wird im vorletzten Absatze Ostwald[1] als Autor des Ausspruches angeführt, »*dass zur definitiven Entscheidung über die Größe des in Dampfform noch existenzfähigen größeren Schwefelmolecüles noch weitere Versuche, und zwar bei tieferen Temperaturen nothwendig seien*«. An der angegebenen Stelle findet man aber, dass Ostwald an der Existenz der größeren Schwefelmolekeln S_8 überhaupt nicht ernstlich zweifelt. Und vier Seiten später am Schlusse des Abschnittes über den Schwefel sagt Ostwald in Bezug auf den Dissociationsverlauf des Schwefels: »*einfachere Verhältnisse würden sich ergeben, wenn man die Dichte des Schwefeldampfes als Function des Druckes bei einigen constanten Temperaturen ermitteln und so die Dissociationsisothermen feststellte*«.

Auf S. 578 heißt es: »*Ramsay war der erste, der die Resultate von Biltz durch die Annahme der damals bereits durch die Beckmann'schen Bestimmungen wahrscheinlich gemachten Existenz von Molekeln S_8 erklären zu können glaubt*«. Dazu ist zu bemerken, dass einmal, wie schon angegeben, nicht Ramsay der erste war, der auf die Erklärbarkeit der hohen Gasdichten des Schwefels durch die Annahme von complicierteren Schwefelmolekeln hingewiesen hat, sondern dass ich selbt diese Möglichkeit in meiner Arbeit schon erwogen hatte; ferner aber, dass Beckmann's Bestimmungen erst ein Jahr nach Ramsay's Notiz veröffentlicht worden sind.

Wenige Zeilen später heißt es, dass Ramsay meinen Bestimmungen bei 518° Fehler bis zu 10% vorgeworfen hätte, während Ramsay in der That sagt, dass die einzelnen Bestimmungen etwa um 8% »*variieren*«, woraus sich ein Maximalfehler von etwa 4% ergibt.

---

[1] W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 328 (1897).



Für die Beurtheilung der älteren Arbeiten über die Molekelgröße des Schwefels bei niederen Temperaturen und im besonderen meiner Arbeiten scheint überhaupt der Wunsch, sie als minderwertig oder, wie die Verfasser sich auszudrücken belieben, als »*wertlos*« ihren eigenen neuen Versuchen gegenüber erscheinen zu lassen, in höherem Maße von Einfluss gewesen zu sein, als das bei unparteiischer Kritik der Fall sein sollte. Das ist bedauerlich, kann aber nicht hindern, dass der bei solcher Kritik Zukurzkommende Einspruch erhebt:

»*Als wertlos*« müssen nach den Verfassern »*die nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Schwefel-Dampfdichtebestimmungen von Biltz trotz der großen Mühe und Sorgfalt, die sie gekostet*«, »*beiseite geschoben werden*« (S. 577, zweiter Absatz); ferner: dieselben Versuche haben »*keinen zu theoretischen Schlüssen berechtigenden Wert*« (S. 588, Anmerkung). »*Wertlos*« sind die Versuche von V. Meyer und Krause[1] und die von Neuberg,[2] und »*kaum von Wert*« die Dichtebestimmungen Schall's[3] (S. 579 und 580). Um nur von meinen Gasverdrängungsbestimmungen zu reden, sei erwähnt, dass sie ein außerordentlich wichtiges Moment darstellen, das gegen die Existenz sechsatomiger Schwefelmolekeln sprach; denn wenn es Molekeln S_6 gäbe, so wären sicher bei irgend einer Temperatur constante Dichtewerte dafür gefunden worden.[4] Die gleichen Versuche lassen ferner deutlicher als irgendeine früher oder später erschienene Arbeit den großen Einfluss der Mischung von Substanzdampf und Sperrgas auf den Dichtewert dissociierter Gase erkennen.[5] Ich habe auch nie »*erklärt*«, wie Bleier und Kohn (S. 577) behaupten, dass meine »*nach dem V. Meyerschen Verfahren ausgeführten Bestimmungen auf besonderen Wert nicht Anspruch erheben können*«, weil das Princip der Methode bei dissociierenden Gasen versagt.

Doch genug dieser unerfreulichen Aufzählung!

---

[1] A. Krause und V. Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie, *6*, 5 (1890).

[2] O. Neuberg, Ber. der deutsch. chem. Ges., *24*, 2544 (1891).

[3] C. Schall, Ber. der deutsch. chem. Ges., *23*, 1701 (1890).

[4] H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 229 oben (1889).

[5] In der zweiten Auflage seiner Theoretischen Chemie, 1898, S. 414 wendet sich Nernst gegen den für den obigen Einfluss von mir gebrauchten

Um nicht missverstanden zu werden, möchte ich noch an dieser Stelle ausdrücklich hervorheben, dass ich die von Bleier und Kohn gefundene Modification des V. Meyer'schen Gasverdrängungsverfahrens, die dieses Verfahren für geringe und äußerst geringe Drucke anwendbar macht, für eine sehr wertvolle Bereicherung der Methodik halte. Kein anderes mir bekanntes Unterdruckverfahren kommt ihm an Einfachheit, vielseitiger Anwendbarkeit und Genauigkeit der Resultate gleich. Die experimentiertechnische Anwendung dieser Methode in der vorliegenden Arbeit scheint mir ebenfalls höchster Anerkennung wert; speciell die Herstellung großer Heizräume — 85 *cm* hoch — von constanter Temperatur ist eine durchaus nicht einfache Aufgabe. Dass die Verfasser aber ihre Methode zur Lösung eines Dissociationsproblems herangezogen haben, ist ein theoretischer Fehler, der zu vermeiden gewesen wäre. Höchst tadelnswert ist ihre historische Darlegung der älteren, den eigenen Versuchen vorangegangenen Arbeiten, worin der Wert dieser Arbeiten im Vergleiche zu ihrer eigenen Untersuchung nicht genügend gewürdigt wird.

II. Gasdichtebestimmungen des Schwefels nach dem Dumas-Verfahren bei verschiedenen Drucken, von Heinrich Biltz und Gerhard Preuner.

In der vorstehenden Einleitung sind die Gründe auseinandergesetzt, die eine erneute Untersuchung der Dichte des Schwefelgases nach dem Dumas-Verfahren wünschenswert

Ausdruck »*dissociierender Einfluss des fremden Gases*«. Der Ausdruck ist in der That nicht ganz präcis, da für den Dissociationsgrad nur die mit der Verdünnung verbundene Volumzunahme in Betracht kommt. Da der Grad der Verdünnung aber bei dem Gasverdrängungsverfahren — constante Temperatur vorausgesetzt — ganz wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sperrgases abhängt, verschiedene Gase also, wie R. Demut und V. Meyer (Ber. der deutsch. chem. Ges., *23*, 311 [1890]) besonders gezeigt haben, verschieden stark verdünnend wirken, so ist indirect sehr wohl ein Zusammenhang zwischen Dissociationsgrad und Natur des beigemengten Sperrgases vorhanden. Speciell an der von Nernst angeführten Stelle meiner Arbeit »über die Bestimmung der Moleculargröße einiger anorganischer Substanzen« handelt es sich um diesen Einfluss verschiedener Sperrgase.

machen. Es schien uns zweckmäßig, eine Serie Gasdichtebestimmungen bei constanter Temperatur, aber verschiedenen Drucken auszuführen. Als Temperatur wählten wir die des siedenden Schwefels, also annähernd 448°; der Druck variierte zwischen 14 *mm* und 540 *mm*. Das Princip der Methode ist im allgemeinen das von Habermann[1] angegebene; doch waren zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden, ehe die Methode der vorliegenden Aufgabe angepasst war. Da die Methode bisher nur wenig angewandt worden ist, ist eine etwas eingehendere Beschreibung unserer Versuchsanordnung wohl am Platze.

Der Thermostat.

Das Dichtebestimmungsgefäß wurde vom Dampfe siedenden Schwefels umgeben und dadurch auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Der Siedepunkt wechselt allerdings etwas mit dem Atmosphärendrucke; doch sind diese Änderungen für die Construction der Dissociationsisotherme des Schwefels nicht von wesentlichem Einflusse. Die den Atmosphärendrucken entsprechenden Siedepunkte sind der aus Regnaults Versuchen berechneten Tabelle von Weinhold[2] entnommen.

Druck	Siedepunkt	Druck	Siedepunkt
749·3	447·5	767·5	449·0
755·3	448·0	773·6	449·5
761·4	448·5	779·7	450·0

Der als Heizmittel dienende Schwefel (250 bis 300 *g*) befand sich in einem dünnwandigen (0·3 *cm* Wandstärke), 30 *cm* hohen und innen 8 $^1/_2$ *cm* weiten Becher (Fig. 1, *a*) aus Porzellan.[3] Dieser Becher stand, durch eine seinen Boden eben

---

[1] J. Habermann, Annalen der Chemie, *187*, 341 (1877).

[2] H. Landolt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., S. 126 (1894).

[3] Preislisten der königlichen Porzellanmanufactur zu Berlin, Nr. V vom 1. Jänner 1899, S. 51, Nr. 0·377.

Eine viel einfachere Versuchsanordnung hat E. v. Sommaruga bei der Dichtebestimmung des Indigo nach dem Dumas-Habermann'schen Verfahren mit Schwefel als Erhitzungssubstanz benützt. Annalen der Chemie, *195*, 307 (1879).

bedeckende, dünne Platte aus Asbestpappe geschützt, auf einem großen Fletcherbrenner, dessen Heizfläche 13 *cm* Durchmesser besaß. Zum Zusammenhalten der Heizgase war ein nach oben schwach konisch sich verengender Mantel aus Blech *(b)*, der außen mit Asbestpappe umwickelt war, ebenfalls auf den Fletcherbrenner gesetzt, so dass er in kleine Vertiefungen vom Eisengerüste des Brenners passte und sich somit nicht verschieben ließ. Dieser Mantel war unten 16·3 *cm*, oben 12·3 *cm* weit und war 26 *cm* hoch. Der Porzellanbecher ragte also etwas über 4 *cm* aus dem Blechmantel hervor; auf ihn war eine ebenso weite, etwa 20 *cm* hohe, dünnwandige Glasflasche *(c)*, deren Boden abgesprengt war, aufgesetzt. An der Grenze zwischen Glasflasche und Porzellanbecher, oder vielmehr durch eine in den unteren Rand der Glasflasche eingekröselte Öffnung ragte das Rohr des Dumas-Dichtebestimmungskölbchens *(d)* seitlich aus dem Thermostaten heraus. Es machte anfangs große Schwierigkeiten, eine dichte Verbindung des Porzellanbechers mit der Glasflasche herzustellen; ein Umwickeln mit Asbestpappe genügte nicht, da der innen siedende Schwefel durch diese drang und außen lebhaft verbrannte. Ein genügend dichter und doch leicht zu lösender Verschluss wurde schließlich in folgender Weise ermöglicht. Es wurde ein auf einer Seite offener Eisenblechring (Fig. 1, *e*; Fig. 2) von 3·8 *cm* Höhe und etwa 10·5 *cm* Durchmesser construiert, dessen Enden, wie die Fig. 2 zeigt, übereinander griffen. Außen waren zwei Blechnasen (*m* und *n*) angesetzt, die in ihrem

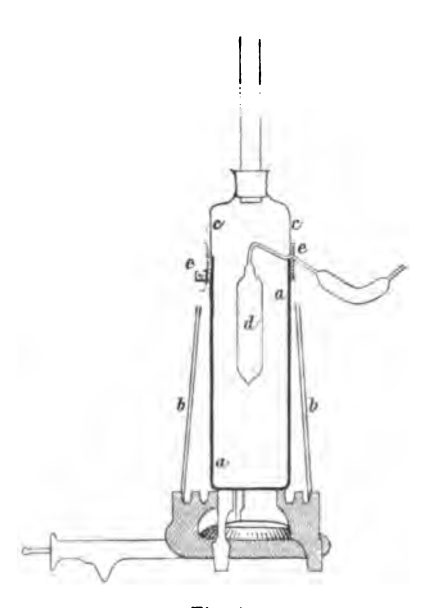


Fig. 1.
Thermostat mit Dichtebestimmungsgefäß.
1/10 natürlicher Größe.

unteren Theile durch Schraube und Schraubenmutter zusammengezogen werden konnten, wobei sich der Ring verengte. Auf der entgegengesetzten Seite hatte der Ring einen von oben bis etwa in die Mitte gehenden Einschnitt *(o)* von 0·9 *cm* Breite und 2·1 *cm* Tiefe; in diesen Einschnitt passte das Ableitungsrohr des Dichtebestimmungskölbchens. Der Ring wurde mit dem oberen Rande des Porzellanbechers für dauernd fest verbunden: es wurde der Rand des Porzellanbechers in 1·5 *cm* Breite mit dicker, schwach mit Wasserglaslösung befeuchteter Asbestschnur fest umwickelt; dann wurde der Eisenblechring umgelegt und durch allmählich verstärktes Anziehen der Schraube fest angepresst; die Packung wurde sorgfältig getrocknet, kleine Risse noch nachträglich verstopft und somit ein gasdichter Verband des 2 bis 2·3 *cm* über den Rand des Porzellanbechers hervorragenden Eisenringes mit dem Becher selbst erreicht.

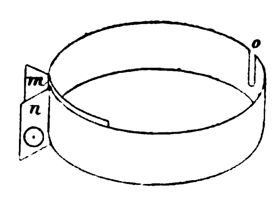


Fig. 2.
Verbindungsring.

Nicht ganz so dicht, aber für die kurze Dauer eines Versuches dicht genug, wurde die Glasflasche in den oberen Theil des Eisenblechringes einfach durch mehrere Schichten trockener Asbestschnur eingebettet. Manchmal gelang der Verschluss vollkommen; manchmal züngelten gegen Ende eines Versuches einige kleine Schwefelflämmchen heraus, die aber kaum lästig waren, auf keinen Fall aber schadeten.

Geeignete Glasflaschen fanden sich erst nach einigem Suchen zufällig. Sie müssen möglichst dünnwandig sein, da sie sonst springen, sobald die Dämpfe des siedenden Schwefels sie erreichen. Das Absprengen des Bodens und Einkröseln der seitlichen kleinen Öffnung wurde von einem Glasbläser leicht ausgeführt. Auf den Tubus der Glasflasche wurde, wie Fig. 1 zeigt, ein weites Steigerohr von 50 *cm* Länge aufgesetzt, um hochsublimierende Schwefelblumen zurückzuhalten und ein Hinunterdiffundieren von Luft zum siedenden Schwefel zu verhindern. Statt der Glasflaschen wurden bei mehreren Versuchsserien auch dünnwandige, eigens dazu in einer Glashütte geblasene Glasröhren von 30 *cm* Länge benützt; oben wurde

unter Dazwischenlegen eines Asbestpappringes eine weite Glasflasche ohne Boden, mit Steigrohr im Tubus, übergestülpt und dadurch der Eintritt von Luft und ein Hinwegsublimieren von Schwefel unterdrückt.

Der Porzellanbecher wurde während der Versuche oben durch den Ring eines gewöhnlichen Laboratoriumstativs, der in geeigneter Weise mit Asbestschnur umwickelt war, in seiner Lage festgehalten. An dieser Stelle strömten die Heizgase, die zwischen Porzellanrohr und Mantel hochgestiegen waren, heraus. Die den Porzellanbecher verlängernde Flasche *(c)* war weder durch Asbestumwickelung, noch sonst durch einen Mantel umhüllt. Bei den Versuchen stieg der Schwefeldampf in ihr bis etwa zur halben Höhe, verdichtete sich und floss in dicker Schicht an den Wänden herab. Einer Überhitzung des Schwefeldampfes durch die Heizgase des Fletcherbrenners war somit vorgebeugt, wie namentlich bei Vorversuchen zu sehen war, bei denen vollständig gläserne Apparate verwendet wurden; bei diesen sah man deutlich durch einige im Eisenblechmantel angebrachte Öffnungen, dass auch in dem unteren, mit dem Blechmantel umhüllten Theile des Siedegefäßes eine dunkle Schicht flüssigen Schwefels die Wandungen herabrann, die Dämpfe im Inneren also vor Überhitzung geschützt waren. Nebenbei sei bemerkt, dass vollständig vergaster Schwefel wenig über seinem Siedepunkte hellgelb[1] aussieht, was nicht allgemein bekannt zu sein scheint.

Dichtebestimmungsgefäß.

Ein zu Gasdichtebestimmungen im Vacuum zu benützendes Dichtebestimmungsgefäß weicht von dem gewöhnlichen Dumaskölbchen wesentlich darin ab, dass sein Hals in eine Vorlage übergeht, in der sich die überdestillierende Substanz ansammelt, und die ferner mit dem zur Erzeugung des gewünschten Druckes dienenden Apparate in Verbindung gesetzt werden kann. Nach mannigfachen Vorversuchen hat sich die in Fig. 3 dargestellte Form bewährt. Ein Glascylinder *(a)* von 4·5 bis

[1] Die Farbe des Schwefeldampfes ist näher untersucht von Jas. Lewis Howe und S. G. Hamner, Zeitschr. für physik. Chemie, *36*, 116 (1901).



7 *cm* Durchmesser und 15 bis 16 *cm* Höhe ist oben zu einem 1·5 *cm* langen, 1 *cm* weiten Glasrohrstückchen verengt; an dieses ist das dickwandige Capillarrohr von etwa 0·1 *cm* innerer, 0·4 *cm* äußerer Weite angesetzt, das wenig über der Ansatzstelle schräg nach unten umgebogen ist und zu der schwach

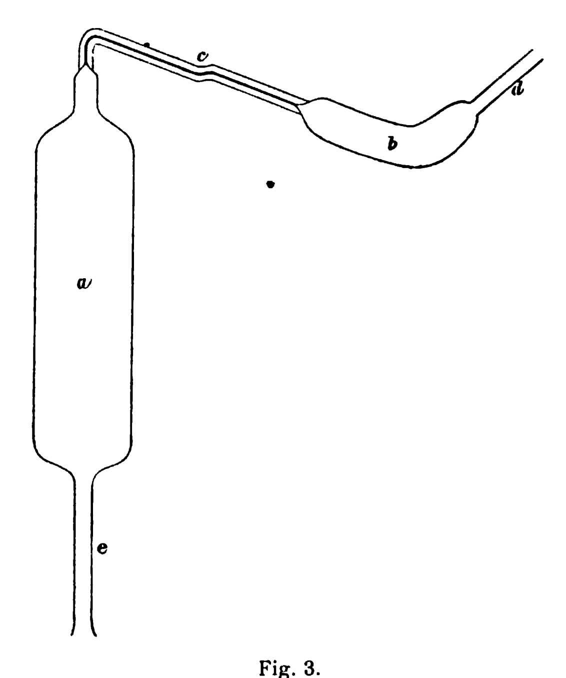


Fig. 3.

Dichtebestimmungsgefäß. 1/4 natürlicher Größe.

bogenförmig geformten Vorlage für das Destillat führt. Auf dem Wege dorthin ist das Capillarrohr zweimal dicht nebeneinander schwach gebogen, wie die Fig. 3 bei *c* zeigt. Diese Stelle dient als Auflage auf den Rand des Porzellanbechers (vergl. Fig. 1) und sichert dem Dichtebestimmungsgefäße eine ruhige und centrale Stellung im Porzellanbecher. Die Vorlage läuft anderseits in ein kurzes Rohrstück *(d)* von 0·5 *cm* innerem Durchmesser aus, das mit dem zum Druckregulator führenden Schlauche verbunden werden kann. Zum Einfüllen des Schwefels in das Dichtebestimmungsgefäß ist an dem Boden des weiten

Gefäßes *(a)* ein kurzes Glasrohrstück *(e)* von etwa 0·6 bis 1 *cm* innerer Weite und etwa 7 *cm* Länge angesetzt. Nach dem Einfüllen des Schwefels wurde der Rohransatz dicht am Apparate abgeschmolzen (vergl. Fig. 1, *d*).

Druckregulator und Druckmessung.

Die Druckverminderung dem Atmosphärendrucke gegenüber wurde im Apparate durch eine Wasserstrahlpumpe bewirkt. Um einen beliebigen Druck constant halten zu können, wurde ein Druckregulator von Lothar Meyer, modificiert von Städel und Hahn[1] eingeschaltet, der bekanntlich im wesentlichen aus einer langen, etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten drehbaren Mariotte'schen Flasche besteht. Um die Schwankungen des Druckes, die von den durch das Quecksilber des Regulators eintretenden Luftblasen verursacht werden, zurückzuhalten, wurde hinter dem Druckregulator, auf dem Wege zum Dichtebestimmungskölbchen eine große, 6 *l* fassende Flasche (Fig. 4, *A*) dergestalt eingeschaltet, dass das vom Druckregulator kommende, in eine Capillare ausgezogene Glasrohr *(B)* bis in das untere Drittel der Flasche reichte, während das zweite, weiterführende Rohr dicht unter dem Stopfen in die Flasche mündet. Durch diesen Luftpuffer und die Capillarverbindung wurden die Stöße des Druckregulators vollkommen zurückgehalten.

An die Luftpufferflasche schloss sich der Druckmesser an. Dazu diente, wie die Fig. 4 bei *C* zeigt, ein U-förmiges Barometer, dessen richtiger Gang täglich durch Vergleiche mit einem Normalbarometer controliert wurde. Die Ablesungen wurden mit Hilfe zweier Fernrohre unter entsprechender Beleuchtung der Menisci vorgenommen, wobei sich eine Spiegelunterlage des Barometers vortheilhaft erwies. So gelang es, den Druck auf wenigstens 0·25 *mm* genau zu ermitteln; eine namentlich für die Versuche, die bei geringsten Drucken angestellt wurden, wünschenswerte Erhöhung der Genauigkeit wäre nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten und größeren

[1] W. Städel und E. Hahn, Annalen der Chemie, *195*, 218 (1879).



Zeitverlust zu ermöglichen gewesen, als wir ihn uns gestatten durften; immerhin reicht die Genauigkeit für die von uns zu lösende Aufgabe aus. Die Temperaturcorrectur der Druckmessung wurde mit Hilfe der Landolt-Börnstein'schen Tabellen (2. Aufl., 1894, S. 34) ausgeführt.

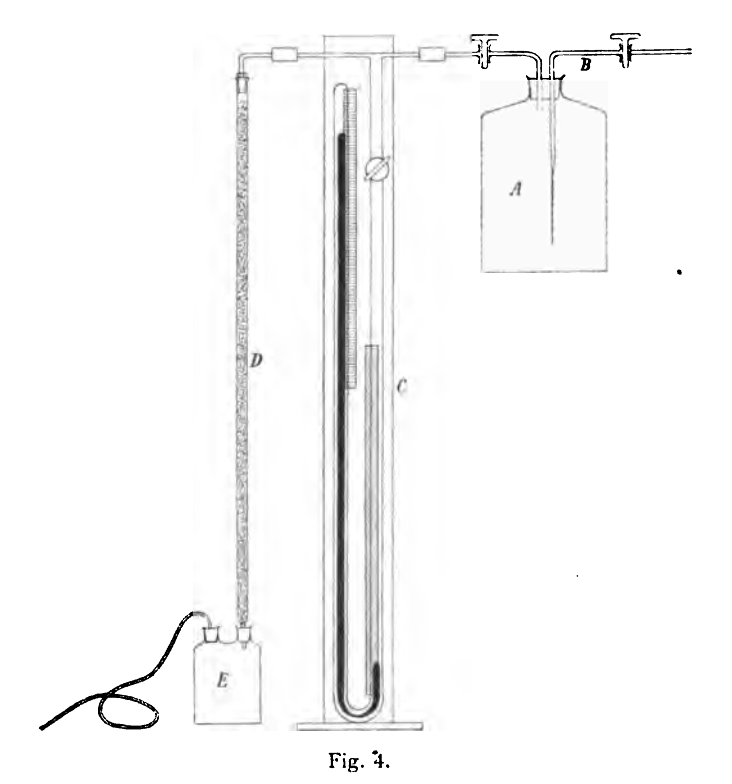


Fig. 4.

Druckmessvorrichtung. $^1/_{10}$ natürlicher Größe.

Um einen Eintritt von Schwefelblumen in den Druckmesser unmöglich zu machen, wurde ein 70 *cm* langes, 1·5 *cm* weites, mit Watte und Glaswolle gefülltes Glasrohr *(D)* und eine leere, zweihalsige Flasche *(E)* von 500 *cm*³ Inhalt mit dem Druckmesser verbunden; und erst von der zweihalsigen Flasche führte der dickwandige Schlauch zum Dichtebestimmungsapparate. Kurz vor diesem war in den Schlauch noch ein etwa 15 *cm* langes, mit Glaswolle gefülltes und beiderseits etwas

verjüngtes Glasröhrchen eingeschaltet, das sich zum Zurückhalten mitgerissener Schwefelblumen sehr zweckmäßig war.

Zum Constanthalten der niedrigsten Drucke erwies sich unser Exemplar des Städel-Hahn'schen Druckregulators als nicht brauchbar, da seine Mariotte'sche Flasche zu kurz und vielleicht auch zu eng war; es wurden leicht Quecksilbertröpfchen übergerissen. Statt des Druckregulators von Städel und Hahn wurde deshalb bei diesen Versuchen — und ebenso bequem auch bei höheren Drucken — ein 2·5 *cm* weites, 145 *cm* langes, unten geschlossenes Glasrohr verwendet, das oben mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. Durch diesen Kautschukstopfen war ein kurzes Rohr gesteckt, das einmal zur Wasserstrahlpumpe und anderseits zur Luftpufferflasche führte, und zweitens gieng durch den Kautschukstopfen ein langes Glasrohr von 0·6 *cm* äußerer Weite, das bis etwa 10 *cm* über dem Boden in das weite Rohr führte und etwa 15 *cm* über den Kautschukstopfen hinausführte, wo es offen endigte. Durch dieses Rohr konnte von außen Luft eintreten, falls der Druck im Apparate zu gering wurde. Das weite Glasrohr war je nach dem zu erreichenden Drucke mehr oder weniger mit Quecksilber gefüllt; kleine Regulierungen konnten durch Verschieben der oben offenen, engen Glasröhre leicht vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung wurden Drucke bis herab zu 25 *mm* bequem constant erhalten.

Bei den Versuchen bis zu 14 *mm* herab wurde überhaupt kein Druckregulator mehr verwendet; es wurde die Wasserstrahlpumpe unter Ausschaltung der großen Luftpufferflasche vielmehr direct mit dem Druckmesser verbunden.

Reinigung des Schwefels.

Zu den Gasdichtebestimmungen wurde reiner, umkrystallisierter Schwefel aus der Merck'schen Fabrik in Darmstadt verwendet. Da dieser Schwefel, wie längst[1] bekannt ist, bei der Destillation eine geringe Menge schwarzen Rückstandes lässt, wurde er durch mehrfache Destillation gereinigt. Zwar war

[1] H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 923 (1888).



dabei eine beträchtliche Abnahme des Rückstandes zu erkennen, doch gelang es nicht, einen rückstandfreien Schwefel zu gewinnen.

Erst als die Destillationen im Vacuum ausgeführt wurde, wurde das Ziel erreicht. Nur war es nöthig, die einzelnen

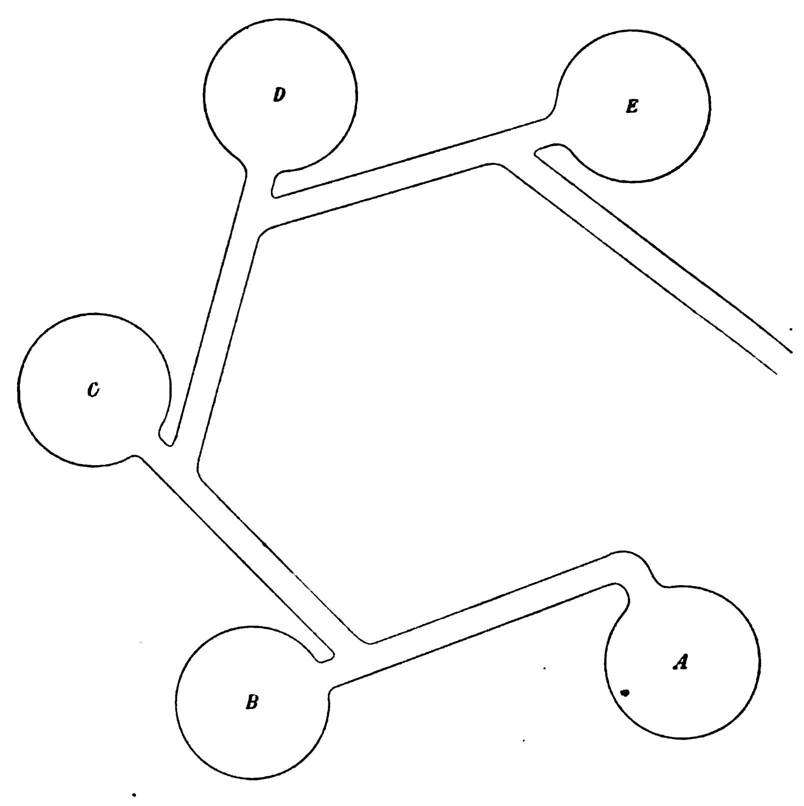


Fig. 5.
Destillierapparat für den Schwefel. $^1/_5$ natürlicher Größe.

Destillationen unmittelbar hintereinander ohne Öffnung der nur aus Glas bestehenden Apparate, und ohne dass der Schwefel irgend mit organischen Stoffen in Berührung kommen konnte, auszuführen. Es wurden fünf Destillierkölbchen, die durch weite Glasröhren verbunden waren, derartig zu einem großen Ringapparate zusammengeschmolzen, dass zum ersten Kölbchen (Fig. 5, *A*), das zweite *(B)* als Vorlage, zu diesem später

das dritte *(C)* als Vorlage u. s. w. dienen konnte. Der ganze Apparat blieb nach Einfüllung des durch Erhitzen und längeres Stehen im Vacuum möglichst von Schwefelkohlenstoffresten befreiten Schwefels dauernd während aller Destillationen mit der arbeitenden Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden. Es war interessant, zu beobachten, dass bei der ersten Destillation reiche Mengen schwarzen Rückstandes zurückblieben, bei der darauffolgenden viel geringere, bei der dritten nur noch minimale Spuren, und dass bei der vierten Destillation überhaupt kein Rückstand mehr blieb.

Offenbar sind es geringe Mengen organischer Verunreinigungen, die der Schwefel leicht aufnimmt und die sich bei der Siedetemperatur größtentheils zersetzen, wobei kohlige Zersetzungsproducte zurückbleiben.

Nach mehreren Tagen wurde die letzte Vorlage *(E)*, die in einem Vacuumexsiccator aufbewahrt war, zertrümmert und ihr nun spröder Schwefelinhalt grob gepulvert; das Schwefelpulver wurde, in mehrere kleine Flaschen vertheilt, im Vacuumexsiccator aufbewahrt. Hiebei wie auch später wurde sorgfältig jede Berührung des Schwefels mit der Hand vermieden.

Ausführung einer Dichtebestimmung.

Das sorgfältigst gereinigte und getrocknete Dichtebestimmungsgefäß wurde durch das am Boden angeschmolzene Glasrohr mit etwa 10 *g* reinen Schwefel bedeckt; bei Verwendung der größten Gefäße wurden manchmal größere Mengen Schwefel — bis über 20 *g* —, manchmal auch geringere Mengen verwendet. Es war die Hoffnung, durch einen reichlichen Schwefelüberschuss eine Verkleinerung der »Luftblase« herbeizuführen, was aber nicht gelang. Es zeigte sich schließlich, dass Mengen von 6 *g* Schwefel vollkommen ausreichen. Dann wurde das Einfüllrohr nach sorgfältigem Anwärmen des Glases dicht am Boden abgeschmolzen.

Nach dem Erkalten und einer äußerlichen Reinigung wurde das Dichtebestimmungsgefäß in den Thermostaten eingebaut, wobei seine centrale Lage einmal durch den Knick im Halse (Fig. 3, bei *c*) und ferner durch einen geeignet gebogenen

dicken Platindraht, der an dünnen Platindrähten zwischen dem Dichtebestimmungsgefäße und der inneren Wandung des Porzellanbechers aufgehängt war, gesichert; diese Platindrahtvorrichtung ist in der Fig. 1 nicht wiedergegeben. Dann wurde auf den Porzellanbecher die Glasflasche mit Asbestschnur aufgedichtet, wobei besondere Sorgfalt auf die Austrittsstelle des dickwandigen Capillarrohres zu verwenden war. Schließlich wurde der zum Druckmesser führende Kautschukschlauch über das Glasrohr *d* (Fig. 3) der Vorlage *b* gezogen. Unter der Vorlage für den überdestillierenden Schwefel wurde eine Asbesttafel angebracht, die die vom Heizmantel aufsteigenden heißen Gase fern hielt.

Bei Drucken über 200 *mm* wurde sofort evacuiert und gleichzeitig angeheizt. Nach etwa 15 Minuten kam der Heizschwefel im Porzellanbecher ins Sieden und nach weiteren 15 Minuten war das Dichtebestimmungsgefäß völlig mit Schwefeldämpfen umgeben. Kurz zuvor hatte auch die Destillation im Dichtebestimmungsgefäße selbst begonnen, wobei das schwere Schwefelgas zunächst die leichtere, über ihm stehende Luft aus dem Dichtebestimmungsgefäße verdrängte. Sobald das Dichtebestimmungsgefäß die Temperatur des siedenden Schwefels angenommen hatte, gieng der Destillationsprocess sehr stürmisch vor sich, ohne dass mit dem sich in der Capillare verdichtenden Schwefel noch wesentliche Mengen Luft übergiengen. Ein Unfall war bei der Destillation trotz der Enge der Capillare ausgeschlossen, da der Druck im Dichtebestimmungsgefäße nie den Atmosphärendruck übersteigen konnte. Das Ende der Destillation war deutlich daran zu erkennen, dass ein Tropfen überdestillierten Schwefels in der Capillare stehen blieb. Die lange Capillare an dem Dichtebestimmungsgefäße erwies sich in jeder Beziehung als außerordentlich zweckmäßig. Nun wurde die Capillare mit einer Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis das Schwefeltröpfchen wegdestilliert war; es wurde einige Augenblicke bis zum völligen Ausgleiche des Druckes gewartet und dann die Capillare dicht am Thermostaten mit einer kleinen Leuchtgas - Sauerstoff-Gebläseflamme, die im Gebrauche sehr bequem war, abgeschmolzen.

Jetzt wurde die Flamme des Fletcherbrenners verkleinert und nach 15 Minuten ganz verlöscht, so dass eine langsame Abkühlung des Apparates erfolgte. Bevor der Apparat aber völlig erkaltet war, wurde schon mit dem Auseinandernehmen begonnen. Es wurde die auf den Porzellanbecher aufgedichtete Glasflasche entfernt und das Dichtebestimmungsgefäß herausgenommen. Da der an die Asbestpackung herandestillierte Schwefel noch flüssig war, gelang diese Operation leicht. Der am Dichtebestimmungsgefäße außen ansitzende Schwefel wurde mit einem Tuche größtentheils abgewischt, ehe er erstarrte.

Wenn man, wie wir es zuerst thaten, mit dem Auseinandernehmen des Apparates wartet, bis er völlig erkaltet ist, so erschwert der den Asbest, das Dichtebestimmungskölbchen und den Thermostaten verkittende Schwefel die Arbeit sehr.

Nach Beendigung der ersten Dichtebestimmung wurde ein zweites, schon vorbereitetes Dichtebestimmungskölbchen in den Thermostaten eingebaut und der Apparat zu einer zweiten Dichtebestimmung fertig gemacht.

Wir arbeiteten gewöhnlich nebeneinander mit zwei Thermostaten dergestalt, dass während des Anwärmens des einen Apparates schon der zweite vorbereitet wurde und sofort nach Beendigung der ersten Bestimmung mit dem Vacuumapparate verbunden und angeheizt werden konnte. So gelang es leicht, im Laufe eines Nachmittags fünf Dichtebestimmungen auszuführen.

Während der Dichtebestimmungen wurde der im Apparate herrschende Druck nebst zugehöriger Barometertemperatur und ferner der außen herrschende Barometerstand abgelesen, letzterer zur Feststellung des jeweiligen Siedepunktes des Schwefels.

Bei Dichtebestimmungen unter 200 *mm* Druck erwies es sich als praktisch, im Dichtebestimmungskölbchen zunächst nur eine geringe Druckverminderung — etwa auf 250 bis 300 *mm* — herzustellen und den Schlauch dann abzuklemmen; während des Arbeitens des Thermostaten wurde die Luftpufferflasche und der übrige Theil des Apparates weiter evacuiert. Erst wenn der Heizschwefeldampf fast bis zur Höhe des Halstheiles des Dichtebestimmungskölbchens heraufgestiegen

war, wurde das Dichtebestimmungskölbchen mit dem Apparate für constanten Druck verbunden, so dass jetzt erst eine lebhafte Destillation vor sich gieng. Ohne diesen Kunstgriff wäre die Destillation des Schwefels schon größtentheils erfolgt, ehe das Dichtebestimmungskölbchen die nöthige Temperatur völlig angenommen hätte. Es gelang, den Process meist so zu leiten, dass der gewünschte Druck herrschte und der Heizschwefel zur nöthigen Höhe heraufsiedete, ehe die letzten überhaupt überdestillierenden Theile Schwefel in die Vorlage übergegangen waren. Dadurch wurde die Zeit der eigentlichen Schwefeldestillation und Dichtebestimmung auf ein Minimum herabgedrückt und ein Zurückdiffundieren von Luft in das Dichtebestimmungsgefäß völlig vermieden. Und gerade bei diesen Versuchen mit sehr geringen Drucken war eine möglichst kleine Luftblase erwünscht, da bei ihnen die Größe der Luftblase den wenigen Centigrammen Schwefel gegenüber sehr in Betracht kam.

Die völlige Beherrschung dieser in allen Einzelheiten viel Sorgfalt verlangenden Bestimmungen wurde natürlich erst nach manchen Misserfolgen erreicht; Misserfolgen, bei denen viele der beschriebenen Verbesserungen und sonstige Einzelheiten sich erst ergaben, und bei denen ein vortreffliches Ineinanderarbeiten der Experimentatoren erlangt wurde.

Nach Beendigung einer Versuchsreihe wurden die Dichtebestimmungsgefäße außen sorgfältig mit einem mit Schwefelkohlenstoff befeuchteten Lappen abgewischt und völlig gereinigt. Dann wurden sie auf 1 *cg* genau gewogen.

Das Volumen der Dichtebestimmungsgefäße wurde in üblicher Weise durch Öffnen der Gefäße unter Wasser bestimmt; zu diesem Zwecke wurde das Capillarrohr dicht an der Stelle, an der es mit der oberen Erweiterung des Dichtebestimmungsgefäßes verschmolzen war, mit einem Glasmesser geritzt. Dann wurde das ganze Dichtebestimmungsgefäß in luftfreies, destilliertes Wasser eingetaucht und die Capillare abgebrochen. Die Capillare füllte sich dabei vollkommen, der Dichtebestimmungskolben bis auf eine kleine Luftblase mit Wasser.

Die zur Volumenbestimmung mehrerer Versuche nöthige Wassermenge war am Tage zuvor in zwei großen Rundkolben

1 bis 2 Stunden lang ausgekocht worden; dann war mit dem Inhalte des einen Kolbens der andere völlig gefüllt und nunmehr verschlossen worden. Der Inhalt dieses zweiten Kolbens kühlte sich bis zum folgenden Tage auf Zimmertemperatur ab, ohne dass er Luft wieder aufnehmen konnte. Sofort nach Öffnung des Kolbens wurde in der geschilderten Weise die Volumenbestimmung der Dichtebestimmungsgefäße und die Temperaturbestimmung des Wassers nebst Barometerablesung vorgenommen. Die Größe der vorhandenen Luftblase wurde sofort durch volumetrische Messung mit einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Bürette bestimmt und dann erst das Gesammtvolumen des Apparates durch erneute Wägung ermittelt. Das so durch Wasserwägung gefundene Gesammtvolumen wurde um das Volumen der im Apparate befindlichen Menge festen Schwefels vermehrt.

Schwefelbestimmung.

Die Masse des bei dem Versuche im Dichtebestimmungsapparate zurückgebliebenen Schwefels wurde nicht durch directe Wägung des Apparates ermittelt, wie es bei Dumas-Dichtebestimmungen üblich ist, sondern sie wurde analytisch durch Oxydation zu Schwefelsäure und Wägung als Baryumsulfat bestimmt. Namentlich bei geringen Drucken, bei denen Apparate von mehr als $^1/_2$ *l* Inhalt verwendet wurden, sind im Dichtebestimmungsgefäße nur noch so geringe Mengen Schwefel — wir hatten weniger als 0·02 *g* — enthalten, dass eine genaue Bestimmung seiner Masse durch Wägung der großen Apparate unausführbar ist.

Zunächst wurde das von der Volumenbestimmung her im Dichtebestimmungsapparate gebliebene Wasser entfernt. Zu diesem Zwecke wurde auf einen feststehenden, $^3/_4$ bis 1 *l* fassenden Rundkolben ein großer Trichter gesetzt; über diesen wurde das Dichtebestimmungsgefäß mit der Öffnung nach unten gehalten und dann wurde mit einem Stücke Glasrohr, das an einem Ende capillar ausgezogen und hakenförmig umgebogen war, so dass die Capillare in die enge Mündung des Dichtebestimmungskölbchens hineinragte, Luft in das Dichtebestimmungskölbchen geblasen, wobei sein Wasserinhalt eventuell

mit kleineren, losgerissenen Partikelchen Schwefel in den Trichter und Kolben ohne jeden Verlust an Schwefel floss. Glasrohr und Trichter wurden mit Wasser nachgespült und dann der Kolbeninhalt auf einem Drahtnetze unter Schrägstellung des Kolbens zum größten Theile weggekocht.

Während dessen wurde mit Hilfe eines capillar ausgezogenen Trichters etwas reines Brom in das Dichtebestimmungsgefäß gegeben und der Schwefel bei Zimmertemperatur und unter häufigerem Umschütteln theils direct, theils durch die Dämpfe des Broms gelöst; die höher an der Wandung des Dichtebestimmungsgefäßes sitzenden Schwefelpartikelchen erweichten dabei unter dem Einflusse der Bromdämpfe und liefen schließlich als dunkelbraune Tropfen herab. Wenn aller Schwefel herabgeflossen war, wurde etwas rauchende, reine Salpetersäure in kleinen Portionen in das Dichtebestimmungskölbchen gegeben und der Schwefel allmählich unter häufigem Umschütteln und gelinder Erwärmung oxydiert. Diese Operation darf nicht beschleunigt werden, da sonst leicht ein heftiges Aufkochen stattfindet, bei dem etwas Bromschwefel wegdestillieren könnte. Schließlich wurde solange in einem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verjagt war. Dann wurde der Inhalt des Destillationskölbchens zu dem im Rundkolben eingedampften Wasserreste gegeben.

Währenddessen wurde die dickwandige Capillare des Dichtebestimmungsgefäßes in einige Stücke geschnitten; diese wurden in einer kleinen Schale mit etwas concentrierter Salpetersäure erwärmt, wobei sich der Schwefel theils oxydierte, theils einfach mechanisch vom Glase loslöste. Auch diese Lösung wurde mit den Schwefelstückchen in den Rundkolben gespült, so dass nunmehr aller Schwefel in ihm vereinigt war. Zunächst wurde das zugesetzte Spülwasser durch erneutes Eindampfen größtentheils wieder entfernt; dann wurde der Rückstand mit Brom und etwas Salpetersäure völlig oxydiert. Zum Schlusse wurde die Salpetersäure durch weiteres Eindampfen, meist unter Erwärmen der Flüssigkeit in einer Abdampfschale auf einem Wasserbade, nach Möglichkeit entfernt, und dann die Fällung der Schwefelsäure wie üblich in stark verdünnter Lösung mit Baryumchloridlösung ausgeführt. Zum Sammeln

und Wägen des Baryumsulfates wurden Lohse'sche Asbestfilterröhrchen[1] verwendet, wobei die Flüssigkeit decantiert und der Niederschlag fast völlig im Becherglase ausgewaschen wurde. Auf diese Lohse'schen Filterröhrchen sei auch an dieser Stelle besonders empfehlend hingewiesen.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, wurden gewogene Mengen Schwefel genau in der beschriebenen Weise in einem leeren Dichtebestimmungskölbchen oxydiert und bestimmt:

	Angewendete Schwefelmenge	Gefundene Schwefelmenge	Procente
1.	0·3487	0·3480	99·8
2.	0·1912	0·1919	100·4

Sämmtliche Schwefelbestimmungen vorliegender Arbeit sind von Herrn cand. chem. G. Schöllkopf ausgeführt worden. Wir sind ihm für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit zur Übernahme der eintönigen Arbeit und seinen sorgsamen und unermüdlichen Fleiß zu großem Danke verpflichtet.

Berechnung der Gasdichte.

Die Gasdichten wurden mit der schon vor einigen Jahren bei der Gasdichtebestimmung des Arsentrioxyds benützten Formel[2] berechnet. Der damals durch ein Versehen falsch angegebene Zahlenfactor sei an dieser Stelle verbessert.

Es sei:

s die Substanzmenge, berechnet aus der gefundenen Menge Baryumsulfat.

V das Gesammtvolumen des Apparates.

v das Volumen der Luftblase.

B der corrigierte Druck im Apparate beim Versuche.

b der Barometerstand beim Bestimmen von V und v.

T die Versuchstemperatur.

t die Temperatur beim Bestimmen von V und v.

---

[1] O. Lohse, Ber. der deutsch. chem. Ges., *32*, 2142 (1899).

[2] H. Biltz, Sitzungsberichte der königl. preuß. Akad. der Wissensch., 1895, S. 82; Zeitschrift für physik. Chemie, *19*, 421 (1896).

α der Temperaturausdehnungscoefficient der Gase = 0·00367
β der lineare Ausdehnungscoefficient des Glases = 0·0000085
d die Dichte des Wassers bei t.

Dann ist die Gasdichte D

$$D = \frac{587771 . s . (1 + \alpha T)}{V . B[1 + 3\beta(T - t)] \frac{1}{d} - b . v[1 + \alpha(T - t)]}$$

Die Gasdichten sind aus dem an anderer Stelle[1] angeführten Grunde auf Luft als Einheit bezogen.

Im folgenden seien die Resultate in Form einer Tabelle und einer Curve gegeben, beide geordnet nach dem Drucke B. Die Zahlen neben den Kreuzchen der Curve geben die Nummer der entsprechenden Versuche an.

Gasdichte des Schwefels nach der Dumas'schen Methode bei dem Drucke B und der Temperatur T.

Nr.	s	V	v	B	b	T	t	D
1	0·0182	552·9	1·05	14·0	747·5	447·4	18·5	4·85
2	0·0213	540·9	0·85	14·4	747·5	447·4	18·5	5·30
3	0·0312	631·6	0·80	16·1	747·5	447·4	18·5	5·52
4	0·0334	554·2	0·55	19·1	767·7	449·0	17·0	5·40
5	0·0397	541·4	0·55	20·5	767·7	449·0	17·0	6·08
6	0·0319	396·8	1·10	25·6	755·7	448·0	24·5	6·04
7	0·0276	272·6	0·45	26·9	747·5	447·4	18·5	6·53
8	0·0256	236·5	0·65	31·5	769·0	449·1	14·5	6·37
9	0·0270	237·7	0·45	31·6	769·0	449·1	14·5	6·27
10	0·0428	272·6	0·35	39·1	763·4	449·2	20·0	6·60
11	0·0475	233·0	0·55	48·1	763·4	449·2	20·0	7·20
12	0·0737	350·6	0·65	48·2	763·4	449·2	20·0	7·24
13	0·1535	536·2	1·00	64·2	770·1	449·2	15·0	7·28
14	0·1603	505·2	0·90	71·4	756·9	448·1	17·5	7·17
15	0·1067	332·5	2·70	81·6	771·5	449·3	20·0	7·51
16	0·1037	272·7	0·75	82·6	770·7	449·2	15·5	7·58

[1] H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin, 1898. S. 2.

Nr.	s	V	v	B	b	T	t	D
17	0·0917	224·8	0·25	83·0	770·7	449·2	15·0	**7·77**
18	0·0994	273·8	1·20	83·0	770·7	449·2	15·5	**7·51**
19	0·0992	235·5	0·40	90·8	756·9	448·1	17·5	**7·39**
20	0·1242	284·1	0·65	95·2	771·5	449·3	20·0	**7·41**
21	0·1134	232·5	0·70	104·2	771·5	449·3	20·0	**7·63**
22	0·1349	243·0	1·30	119·1	763·0	448·6	15·0	**7·86**
23	0·2695	262·0	0·25	203·6	770·8	449·2	16·0	**7·84**
24	0·2956	284·8	0·45	204·2	770·8	449·2	16·0	**7·95**
25	0·3045	233·0	0·65	261·2	756·9	448·1	17·5	**7·85**
26	0·3765	233·6	1·73	318·5	748·9	447·5	17·0	**8·13**
27	0·3831	232·4	0·50	326·4	763·5	448·7	11·5	**7·87**
28	0·7337	354·1	2·70	411·5	748·9	447·5	17·0	**8·03**
29	0·5717	237·0	0·70	458·1	770·4	449·2	28·0	**8·18**
30	0·5608	234·8	0·60	458·2	770·4	449·2	28·0	**8·08**
31	0·7286	273·8	2·10	536·1	752·8	447·8	20·0	**7·82**
32	0·7741	284·6	0·75	539·2	752·8	447·8	20·0	**7·89**

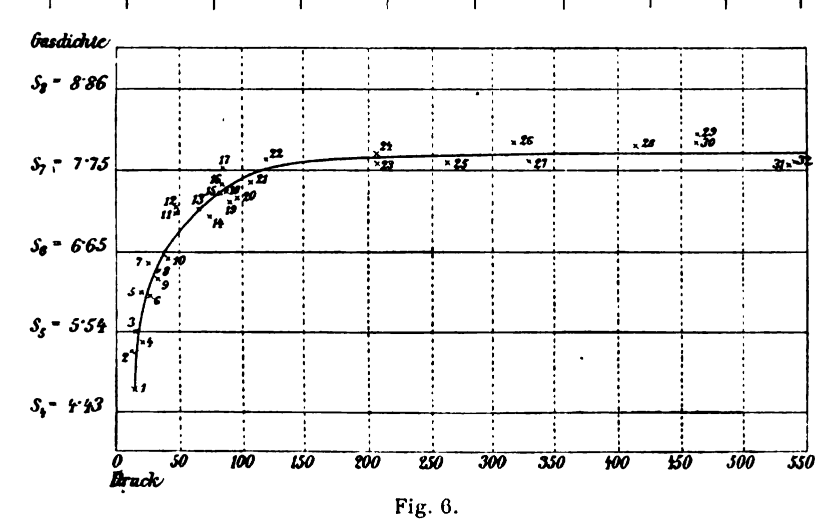


Fig. 6.
Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte des Schwefels.

Die angegebenen Werte sind natürlich nicht fehlerfrei; die Versuche boten viele Schwierigkeiten. An und für sich kleine

Fehler bei den Ablesungen, bei der Analye, bei der Ausführung der Gasdichtebestimmung selbst können sich häufen und nicht unbeträchtliche Fehler im Resultate ermöglichen. Ein Blick auf die Curve zeigt, dass Fehler von mehreren Procenten demMittelwerte gegenüber vorliegen, z. B. bei den unter fast gleichen Drucken erhaltenen Wertepaaren 6 bis 7; 17 bis 19; 26 bis 27. Diese Fehler treten am linken unteren Ende der Curve weniger zutage, da der Verlauf der Curve sich hier der Senkrechten stark nähert; unzweifelhaft sind diese Werte aber nicht von der Genauigkeit, die ihre große Annäherung an die Curve vermuthen lässt; kommen doch gerade bei ihnen die genannten Fehler im Resultate ganz besonders zum Ausdrucke.

Zu den eigentlichen Versuchsfehlern kommt noch ein weiterer Umstand, der wohl viele in dem Curvenbilde zutage tretende Abweichungen erklärt. Die verschiedenen Versuche sind nämlich nicht unter absolut gleichen äußeren Bedingungen ausgeführt worden. So ist die Versuchstemperatur nicht bei allen Versuchen die gleiche, vielmehr variiert sie um fast zwei Grade. Die bei diesen verschiedenen Temperaturen ermittelten Gasdichtewerte sind also streng genommen nicht vergleichbar. Wenn sie aber zur Construction einer Curve verwendet werden, müssen sich Abweichungen zeigen: so erklären sich vielleicht die niederen Werte der Versuche 4, 8, 9, 10, 20, 21, 23, die bei Temperaturen über 449° erhalten worden sind, und die höheren Werte der Versuche 2, 3, 7, 26, 28, die sich bei Temperaturen unter 448° ergaben. Auch die Größe der »Luftblase« ist in Betracht zu ziehen, insoferne eine große Luftblase — namentlich bei niederen Drucken — den Partialdruck des Schwefelgases herabsetzt; bei niederen Drucken kommt aber, wie gezeigt, eine derartige Verkleinerung des Gasdichtewertes in der Curve wenig zum Ausdruck. Auch der Grad der Mischung vom Schwefelgase mit dem Gase der Luftblase im Momente des Zuschmelzens ist nicht ohne Einfluss, wie in der vorstehenden Abhandlung auseinandergesetzt ist.

Die große Zahl der ausgeführten Bestimmungen gibt aber eine Gewähr dafür, dass die aus ihnen construierte Curve von der Idealcurve nur wenig abweicht. Sämmtliche Einzelwerte sind nach derselben Methode und unter fast gleichen Versuchs-

bedingungen ermittelt, so dass sie untereinander vergleichbar sind, die Curve also ein treues Bild vom Verlaufe der Dissociation gibt.

Die Curve bestätigt in ihrem rechten, fast horizontal verlaufenden Aste das Resultat der Bleier-Kohn'schen Arbeit, indem sie die Existenz von S_8-Molekeln in vergastem Schwefel als wahrscheinlich macht. Auf Atmosphärendruck extrapoliert, würde sie auf etwa $S_{7\cdot 23}$ weisen. Daraus geht hervor, dass das Schwefelgas schon beim Siedepunkte des Schwefels, wenn auch zum geringen Theile, zerfallen ist. Aus dem fast horizontalen Verlaufe dieses Curvenstückes ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluss, dass die höchste Molekelgröße des Schwefels durch die Formel S_8 auszudrücken ist, ein Resultat, das nach den ebullioskopischen und kryoskopischen Untersuchungen des Schwefels mit Sicherheit vorauszusagen war.

Zwischen 20 und 120 *mm* Druck beschreibt die Curve einen starken Bogen, dessen Verlauf durch die Versuche 6, 8, 9, 10, 13, 15, 16, 18 festgelegt und durch die stärker, aber nach beiden Seiten gleichmäßig abweichenden Werte 11, 12, 17, 22 einerseits, und anderseits durch die Werte 14, 19, 20, 21 gestützt ist. Die außerhalb liegenden zwei Werte 5 und 7 sind ebenfalls berücksichtigt; ihr Einfluss auf den Verlauf der Curve ist aber gering.

Dieses Curvenstück von 20 bis 120 *mm* Druck hat für die Dissociation des Schwefels die größte Bedeutung. Es gibt den exacten Beweis dafür, dass die Dissociation des Schwefels mit fallendem Drucke continuierlich fortschreitet. Das theoretische Resultat der früheren, viel weniger vollkommenen Dumas-Dichtebestimmungen[1] des Schwefels wird durch diese Versuche als richtig erwiesen. Innerhalb dieser 100 *mm* Druckschwankung findet eine Dissociation des Schwefels vom Mittelwerte S_7 zum Mittelwerte S_5 statt. Da innerhalb dieser Druckdifferenz sich keine Unstetigkeit im Dissociationverlaufe zeigt, ist die Existenz

[1] H. Biltz, Zeitschr. für phys. Chemie, *2*, 930, 1888.

von Molekeln S_6 auch als Product einer stufenweisen Dissociation von S_8 Molekeln ausgeschlossen.

Von etwa 19*mm* Druck bis zu 13*mm* Druck fällt die mittlere Molekelgröße von S_5 auf S_4. Der Verlauf dieses Curvenstückes lässt erkennen, dass eine weitere Verringerung des Druckes um wenige Millimeter ein weiteres Fallen der mittleren Molekelgröße auf S_3 und schließlich auf S_2 bewirken würde. Von da ab wird eine fortgesetzte Herabsetzung des Druckes keinen Einfluss mehr auf die Gasdichte ausüben; die Curve wird nach links hin horizontal bis zur Ordinate des *O*-Punktes verlaufen. Als sicher geht aus unserer Curve hervor, dass innerhalb dieses Dissociationsstadiums an keiner Stelle eine wesentliche Unstetigkeit vorhanden sein kann; und damit ist der Beweis geliefert, dass es außer den Molekeln S_8 und den Molekeln S_2 beim Schwefel keine weiteren gibt.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. VI. UND VII. HEFT.

JAHRGANG 1901. — JUNI UND JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 7 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 6. und 7. Heftes Juni und Juli 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XIV. Sitzung vom 7. Juni 1901: Übersicht 601

XV. Sitzung vom 13. Juni 1901: Übersicht 603

Wegscheider R. und *Kaufler F.*, Über die Allotropie des Phosphors 605

Emich F., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser. (Mit 1 Textfigur) 612

Cordier V., v., Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln. (Mit 3 Textfiguren) . . . 621

XVI. Sitzung vom 20. Juni 1901: Übersicht 631

XVII. Sitzung vom 4. Juli 1901: Übersicht 635

XVIII. Sitzung vom 11. Juli 1901: Übersicht 638

Bamberger M. und *Böck F.*, Über Nitroverbindungen des Anthragallols. (II. Mittheilung) 643

— — Über Nitroverbindungen des Anthragallols. (III. Mittheilung) 658

Nabl A., Über Einwirkung von Hydroperoxyd 663

Goldschmiedt G. und *Krczmař H.*, Über Condensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden 671

Meyer H., Neue Beobachtungen über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid 682

Frey W. und *Hofmann R.*, Über die Umlagerung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin. 708

Schmid Th. Über die Cinchotinsulfonsäure 725

Zink J., Condensationen von Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon 735

Jeiteles B., Zur Kenntnis der β-Benzoylpicolinsäure 765

Fortner M., Über einige Derivate der β-Kresotinsäure 771

Garzarolli-Thurnlackh K., Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen. (Mit 1 Textfigur) 787

Widmar W., Über Oxycinchotin. (Mit 2 Textfiguren) 808

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

41

XIV. SITZUNG VOM 7. JUNI 1901.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXII, Heft IV (April 1901).

Herr Dr. Vincenz Hilber, a. ö. Professor an der Universität in Graz, sendet eine vorläufige Mittheilung ein unter dem Titel: »Geologische Reisen in Nordgriechenland und Makedonien 1899 und 1900«.

Das w. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Privatlaboratorium des Verfassers zur Ausführung gelangte Arbeit von Herrn stud. phil. Rudolf v. Hasslinger, betitelt: »Über Potentialdifferenzen in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten«.

Herr Prof. E. Lippmann übersendet eine Arbeit aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium von Herrn Arnold Nabl, betitelt: »Über Einwirkungen von Hydroperoxyd«.

Herr Otto Weininger in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Eros und Psyche. Biologisch-psychologische Studie«.

Herr Dr. Karl Hillebrand überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Die Anwendung der Beugungserscheinungen auf astronomische Messungen«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht das II. und III. Heft des II. Bandes der »Wissenschaftlichen Ergebnisse der Reisen in Madagaskar und Ostafrika in den Jahren 1889 bis 1895«, von Herrn Dr. A. Voeltzkow, welche der Verfasser der kaiserlichen Akademie als Geschenk übermittelt.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Magnetisierungszahlen seltener Erden«, von Herrn Dr. Stefan Meyer.

Herr Prof. Rud. Wegscheider überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reactionskinetik homogener Systeme«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Koelliker A., Die Medulla oblongata und die Vierhügelgegend von *Ornithorhynchus* und *Echidna*. Leipzig, 1901. 4°.

XV. SITZUNG VOM 13. JUNI 1901.

Herr Dr. Hugo Buchholz, Privatdocent der Astronomie an der Universität in Halle, übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Untersuchung der Bewegung vom Typus $\frac{2}{3}$ im Probleme der drei Körper und der Lücke im Systeme der kleinen Planeten auf Grund der Gyldenschen Störungstheorie«.

Der Referent der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Herr Eduard Mazelle, Leiter des k. k. astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Erdbebenstörungen zu Triest, beobachtet am Rebeur-Ehlert'schen Horizontalpendel im Jahre 1900«.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet im eigenen und im Namen des c. M. Herrn Prof. Hans Molisch eine Abhandlung, betitelt: »Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei *Scutellaria* und anderen Labiaten«, welche die Ergebnisse gemeinschaftlicher, von ihnen ausgeführter Untersuchungen enthält:

I. »Phytochemische Untersuchungen über das Scutellarin«, von Herrn Hans Molisch.

II. »Chemische Untersuchung des wässerigen Extractes von *Scutellaria altissima*«, von Herrn Guido Goldschmiedt.

Herr Prof. F. Emich übersendet zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz:

I. »Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser«, von F. Emich.

II. »Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln«, von Herrn Dr. V. v. Cordier.

Das w. M. Herr Hofrath A. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

I. »Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie«, von Herrn Prof. Rud. Wegscheider.

II. »Über Allotropie des Phosphors«, von den Herren Prof. Rud. Wegscheider und Felix Kaufler.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über die Umlagerung von Dimethylketazin in 3-Methyl-5-Dimethylpyrazolin«, von den Herren K. W. Frey und R. Hofmann.

Das w. M. Herr Hofrath A. Weichselbaum legt eine im pathologisch-anatomischen Universitäts-Institute in Wien von den Herren Dr. Fritz Hitschmann und Dr. Otto Th. Lindenthal ausgeführte Arbeit vor, welche den Titel führt: »Über die Schaumorgane und die bakteriellen Schleimhautemphyseme«.

Das w. M. Herr Hofrath G. Ritter v. Escherich legt das 6. Heft des I. Bandes der im Auftrage der Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen« vor.

Über die Allotropie des Phosphors

von

Rud. Wegscheider und **Felix Kaufler.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Der eine von uns hat in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung[1] die Kennzeichen untersucht, welche zur Unterscheidung von chemischer Isomerie (beziehungsweise Polymerie) und von Polymorphie dienen können. Es ist nicht ohne Interesse, die dort gegebenen Gesichtspunkte auf die Allotropie des Phosphors anzuwenden, zumal die Meinungen darüber, ob gelber und rother Phosphor polymorphe Formen sind, auseinander gehen. Die beiden Möglichkeiten sind unter anderem bereits von Lehmann[2] gegen einander abgewogen worden. Insbesondere hat er auch auf die Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten von gelbem und rothem Phosphor (z. B. gegen Brom) aufmerksam gemacht. Ostwald[3] nimmt Polymorphie, Schaum[4] dagegen chemische Polymerie an.

Schaum stützt sich dabei auf die Versuche von Arctowski.[5] Dieser hat bei der Sublimation von käuflichem rothem Phosphor ein Sublimat erhalten, welches aus gelbem und rothem Phosphor bestand und sich bald völlig in rothen Phosphor verwandelte. Bei Anwendung von mit Schwefelkohlenstoff ausgekochtem rothen Phosphor erhielt er dagegen bloß ein

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22* [1901].

[2] Molecularphysik, II, 192 (Leipzig, Engelmann, 1889).

[3] Lehrbuch der allg. Chemie, II², 359; Grundlinien der anorg. Chemie, 358 (Leipzig, Engelmann, 1900).

[4] Liebig's Ann., *300*, 221 (1898).

[5] Z. für anorg. Chemie, *12*, 226 (1896).

Sublimat von rothem Phosphor. Schaum nimmt an, dass der käufliche rothe Phosphor gelben enthielt, und sieht demgemäß in den Versuchen von Arctowski einen Beweis dafür, dass die Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor verschieden seien. Arctowski selbst hält es nicht für sicher, dass sein käuflicher rother Phosphor gelben enthalten habe. Ostwald[1] hält eine Überprüfung der Versuche Arctowskis für nothwendig.

Immerhin ist die Verschiedenheit der Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor durch die Versuche Arctowskis auch dann nicht bewiesen, wenn sein käuflicher rother Phosphor gelben enthielt. Es ist denkbar, dass durch Verstäubung der vorhandenen festen oder geschmolzenen Substanz Keime an die Stellen gelangten, an welchen die Condensation stattfand. Wenn nun die Keime im einen Falle beide Phosphorformen enthielten, im anderen Falle dagegen nur rothen Phosphor, so ist die Verschiedenheit des Sublimats auch dann erklärlich, wenn man annimmt, dass die Dämpfe von gelbem und rothem Phosphor identisch sind.

Da somit die Verschiedenheit der Dämpfe der beiden Phosphorformen nicht bewiesen ist und ebensowenig ein Beweis für die Verschiedenheit von Schmelzen und Lösungen vorliegt, steht von dieser Seite aus der Annahme von Polymorphie beim Phosphor nichts im Wege.

Ebenso sind mit der Annahme von Polymorphie folgende bisher nicht bestrittene Thatsachen vereinbar: 1. Die durch chemische Reactionen erzeugten Abkömmlinge von gelbem und rothem Phosphor sind identisch. 2. Die stabile Form (der rothe Phosphor) hat den höheren Schmelzpunkt, die geringere Löslichkeit und die geringere Dampfspannung.

Das von Schaum bevorzugte Kennzeichen zur Unterscheidung polymorpher und isomerer Körper[2] (Umwandlungsfähigkeit im trockenen Zustande bei Ausschluss von Lösungsmitteln) scheint beim Phosphor für Polymorphie zu sprechen, wenn auch die Verhältnisse in dieser Beziehung noch keines-

[1] Z. für physikal. Chemie, *28*, 176 (1899).

[2] Liebig's Ann., *300*, 218 (1898).

wegs geklärt sind. So haben Michaëlis und v. Arend[1] erst kürzlich gezeigt, dass der auf Stangen von gelbem Phosphor unter Wasser entstehende Überzug, welcher als rother Phosphor gilt, auch Phosphorsuboxyd enthält. Übrigens ist das Schaum-sche Kennzeichen nach den Erörterungen, die der eine von uns gegeben hat, nicht als ausschlaggebend zu betrachten.

Bei dieser Sachlage ist es von Interesse, noch andere Gesichtspunkte in Betracht zu ziehen, und zwar auch solche, welche bloß Wahrscheinlichkeitsgründe liefern können.

Ein Wahrscheinlichkeitsgrund für das Vorliegen von Isomerie (insbesondere bei anorganischen Körpern) kann darin erblickt werden, dass die beiden festen Formen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit dieselben chemischen Umwandlungen erleiden. Das trifft bekanntlich bei den beiden Formen des Phosphors in hohem Maße zu. Hinsichtlich der Entzündlichkeit besteht ein großer Unterschied, der auch technische Wichtigkeit besitzt. Der Unterschied im Verhalten gegen Brom ist so auffallend, dass er von Merz und Weith[2] als Vorlesungsversuch vorgeschlagen wurde. In diesen Verhältnissen wurde schon seit langem ein Grund für die Annahme einer chemischen Verschiedenheit der beiden Phosphorformen erblickt, nach unserer Meinung nicht mit Unrecht. Der Unterschied zwischen den Formen des Phosphors und Schwefels in dieser Beziehung ist in die Augen springend.

Als ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen Polymorphie und Isomerie hat der eine von uns die Geschwindigkeit der Aggregatzustandsänderungen bezeichnet. Wenn keine chemischen Veränderungen eintreten, stellt sich der dem Gleichgewichte entsprechende Dampfdruck mit großer Geschwindigkeit ein. Beim rothen Phosphor trifft das nicht zu; im Gegentheile erfolgt die Bildung des Dampfes von rothem Phosphor sehr langsam.[3] Auch der Dampfdruck des gelben Phosphors geht nur langsam auf den des rothen Phosphors zurück, wenn es zur Abscheidung des letzteren kommt.[4] Diese Erscheinungen

---

[1] Liebig's Ann., *314*, 274 (1901).

[2] Ber. der Deutsch. chem. Ges., *6*, 519 (1873).

[3] S. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II[2], 356.

[4] Ebendort, S. 357.

können so gedeutet werden, dass die beiden Phosphorformen chemisch verschieden sind, und dass der Dampf in allen Fällen ganz überwiegend gelber Phosphor ist. Dann würde die Langsamkeit, mit der sich der Dampfdruck des rothen Phosphors einstellt, darauf zurückzuführen sein, dass beim Übergang von Phosphordampf zu rothem Phosphor und umgekehrt immer eine (langsam verlaufende) chemische Umwandlung eintritt, während dies beim Übergange von Phosphordampf zum gelben Phosphor nicht der Fall ist.

Nimmt man diese Auffassung an, so würde man Ostwald[1] nicht beistimmen können, wenn er sagt, die Frage sei müßig, ob der Phosphordampf Dampf des gelben oder des rothen Phosphors sei. Auch Schaum hält diese Frage für zulässig; er nimmt in Hinblick auf die Versuche von Arctowski an, dass bei niederen Temperaturen die beiden Dämpfe verschieden sind.[2]

Wir wollen den Betrachtungen über die Natur des Phosphordampfes keine große Bedeutung beimessen. Dagegen scheint uns allerdings das Verhalten der Schmelze und der Lösungen des gelben Phosphors einen wichtigen Wahrscheinlichkeitsgrund dafür zu geben, dass die beiden Phosphorformen nicht polymorph, sondern chemisch verschieden (isomer oder polymer) sind.

Wenn die beiden Phosphorformen im Verhältnisse der Polymorphie stehen, so müssen ihre flüssigen Formen identisch sein. Dann sind concentriertere Lösungen von gelbem Phosphor stark übersättigte Lösungen von rothem Phosphor; ebenso kann geschmolzener gelber Phosphor als stark überkalteter flüssiger rother Phosphor betrachtet werden. Wenn das richtig ist, so ist zu erwarten, dass gelber Phosphor in geschmolzenem Zustande oder in concentrierter Lösung durch Einsaat von rothem Phosphor leicht in letzteren übergeführt werden kann. Denn die Übersättigungs- oder Überkältungserscheinungen flüssiger Körper können im allgemeinen durch Einsaat der zugehörigen festen Körper leicht aufgehoben werden. Wenn

---

[1] Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 359.

[2] Liebig's Ann., *300*, 221 (1898).



nun flüssiger (gelöster oder geschmolzener) gelber Phosphor durch rothen Phosphor thatsächlich nicht zum Krystallisieren gebracht wird, obwohl er für rothen Phosphor übersättigt ist, so ist daraus der Schluss auf chemische Verschiedenheit der beiden Phosphorformen zu ziehen.

Ein hieher gehöriger Versuch ist bereits von Schaum ausgeführt worden; er gibt an, dass geschmolzener weißer Phosphor bei 207° (im Nitrobenzoldampfe) nicht durch Animpfen in rothen Phosphor überführbar ist.

Wir haben einige Versuche angestellt, welche zeigen, dass Lösungen und Schmelzen des gelben Phosphors sich bei nicht zu hoher Temperatur nicht so verhalten, wie es von Lösungen und Schmelzen des rothen Phosphors zu erwarten ist.

Eine gesättigte Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche durch Filtrieren über Asbest von Verunreinigungen befreit worden war, wurde mit rothem Phosphor geimpft und unter Luftabschluss im Freien stehen gelassen; die Temperatur schwankte etwa zwischen 0 und 10°. Innerhalb zweier Tage bildete sich eine geringe Menge gelber Flocken. Die Lösung wurde nunmehr im Dunkeln gehalten und erlitt dann innerhalb 31 Tage keine sichtbare Veränderung. Die Ausscheidung der gelben Flocken scheint unter Mitwirkung des Lichtes erfolgt zu sein; denn sie schritt nicht weiter fort, als das Licht ausgeschlossen wurde. Jedenfalls hat die Einsaat von rothem Phosphor innerhalb eines Monats keine Krystallisation von rothem Phosphor bewirkt. Wohl aber krystallisierte, als die Temperatur sank, gelber Phosphor in ziemlich reichlicher Menge aus. Hieraus ergibt sich, dass nicht etwa die Zähigkeit der Lösung dem Krystallisieren hinderlich war; nur die Krystallisation des rothen Phosphors stieß trotz der Einsaat auf Hindernisse.

Bei einem zweiten Versuche wurde geschmolzener gelber Phosphor benützt. Die Schmelze wurde mit rothem Phosphor geimpft und in einer Kohlensäureatmosphäre auf höhere Temperatur erhitzt. Zuerst wurde die Temperatur 8 Stunden auf 100° gehalten, dann 10 Stunden auf 145 bis 156°, dann 9 Stunden auf 195 bis 202°. Die Einsaat von rothem Phosphor blieb unverändert; aber eine Ausscheidung von rothem Phosphor

trat nicht ein. Als aber hierauf 2 Stunden auf 245 bis 256° erhitzt wurde, wurden sehr bedeutende Mengen von rothem Phosphor gebildet. Bei Temperaturen bis 200° ist also gelber Phosphor gegen eine Einsaat von rothem Phosphor recht unempfindlich.

Es scheint uns schwierig, mit diesen Versuchsergebnissen die Annahme in Einklang zu bringen, dass die Schmelzen von gelbem und rothem Phosphor identisch seien. Denn eine solche Unempfindlichkeit einer überkalteten, dünnflüssigen Schmelze gegen Einsaat ist in Fällen, wo chemische Verschiedenheit von Schmelze und Einsaat sicher ausgeschlossen ist, unseres Wissens nie beobachtet worden. Vielmehr scheint der Verlauf des Versuches darauf hinzudeuten, dass der rothe Phosphor zuerst in der Schmelze des gelben Phosphors g e b i l d e t werden muss, ehe er sich abscheiden kann, und dass diese Bildung bei 200° und darunter sehr langsam verläuft. Bei 250° dagegen erhält man rothen Phosphor, weil seine Bildungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur bereits erheblich ist.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so ist zu erwarten, dass die Bildung von rothem Phosphor auch bei niedrigerer Temperatur eintritt, wenn man den Versuch genügend lange fortsetzt. Das ist in der That der Fall.

Als wir 11 *g* gelben Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre unter Lichtabschluss und nach Einsaat einer Spur rothen Phosphors 24 Stunden auf 150 bis 160°, dann 21 Stunden auf 165 bis 170° erhitzten und den Kolbeninhalt dann in Schwefelkohlenstoff auflösten und über Glaswolle filtrierten, blieben 0·14 *g* rother Phosphor ungelöst. Das erhaltene Product war in mäßig concentrierter Kalilauge unlöslich und entwickelte damit keinen Phosphorwasserstoff. Bei 100° trat weder Schmelzen, noch Entzündung ein. Bei der Destillation im Kohlendioxydstrome trat Umwandlung in gelben Phosphor ein, der durch seine Entzündlichkeit und Schmelzbarkeit identificiert wurde. Hiedurch ist das in Schwefelkohlenstoff Ungelöste als rother Phosphor charakterisiert. Die Analyse stimmte allerdings nicht gut, weil während des Erhitzens des Phosphors Theile des Stöpsels abbröckelten und in den geschmolzenen Phosphor fielen; diese blieben dann beim ungelösten.

0·0830 *g* wurden mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydiert. Dabei blieb ein kleiner Rückstand. Die Lösung lieferte 0·2683 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 89·99% Phosphor.

Diese Versuche scheinen uns darauf hinzudeuten, dass die Lösungen und Schmelzen von gelbem Phosphor nicht zugleich Lösungen und Schmelzen des rothen Phosphors sind. Daraus folgt dann, dass die beiden Formen des Phosphors nicht polymorph, sondern chemisch verschieden sind. Dieser Schluss kann nur durch die Annahme vermieden werden, dass die an rothem Phosphor übersättigten Lösungen und seine überkalteten Schmelzen auch bei Gegenwart der festen Phase eine außerordentlich geringe Krystallisationsgeschwindigkeit haben. Wir glauben, letztere Annahme nicht machen zu sollen, weil sie, soviel uns bekannt ist, ohne Analogie dastehen würde. Die geringe Krystallisationsgeschwindigkeit könnte nicht auf der Beschaffenheit der flüssigen, sondern nur auf der der festen Phase beruhen. Denn dieselbe Schwefelkohlenstofflösung, welche trotz Einsaat keinen rothen Phosphor abschied, gab bei sinkender Temperatur eine Krystallisation von gelbem Phosphor, war also nicht in einem Zustande, der die Krystallisation irgendwie erschweren könnte.

Somit scheinen uns drei Gründe für die chemische Verschiedenheit (Isomerie, eventuell Polymerie) des gelben und rothen Phosphors zu sprechen: 1. Das Verhalten der Schmelzen und Lösungen des gelben Phosphors bei Einsaat von rothem; 2. der große Unterschied beider Formen hinsichtlich der Reactionsgeschwindigkeiten; 3. vielleicht auch die langsame Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei rothem Phosphor.

Wir legen insbesondere den beiden ersten Gründen Wert bei, verhehlen uns aber nicht, dass die Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie keine scharfe ist. Infolgedessen ist gerade in zweifelhaften Fällen die Abwägung der Gründe für die zwei Möglichkeiten nicht frei von Willkür.

Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser

von

F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Bei Versuchen, welche die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Gase zum Gegenstande hatten, stellte sich die Nothwendigkeit heraus, Methoden auszuarbeiten, welche den Nachweis kleinster Mengen der in der Überschrift genannten Körper ermöglichen. Da die betreffenden Beobachtungen einen gewissen Abschluss erreicht haben, ist es vielleicht gerechtfertigt, dass sie zum Gegenstande einer besonderen Mittheilung gemacht werden.

A. Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren mittels »Lackmusseide«.

Um den Lackmusfarbstoff in eine für die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, wird er mittels der Seidenfaser fixiert.

Zu diesem Zwecke kocht man käuflichen Lackmus mit etwas weniger als dem gleichen Gewichte Wasser und entfernt den bekanntlich sehr unreinen ersten Auszug. Der Rückstand wird nochmals mit wenig heißem Wasser behandelt, die Lösung filtriert, siedend mit Schwefelsäure übersättigt und zum Färben

von Seide verwendet, welche man etwa eine halbe Stunde lang im heißen Bade verweilen lässt, um sie schließlich in fließendes Wasser zu bringen, wo die rein rothe Farbe bald einen Stich ins Violette erhält. Nach dem Trocknen wird das Präparat, die »rothe Lackmusseide« im Dunklen aufbewahrt.

Behufs Herstellung der »blauen Lackmusseide« übergießt man die rothe mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdünnte Lauge zu, spült rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, presst zwischen Papier und trocknet. (In einem speciellen Falle wurden für 0·15 *g* rothe Seide 0·6 cm^3 Lauge, 1 cm^3 = 2·6 *mg* NaOH, gebraucht.)

Die Färbungen der Präparate werden unter dem Mikroskope beurtheilt, wobei Condensorbeleuchtung und etwa zweihundertfache Vergrößerung erforderlich sind. Beide Indicatoren müssen kräftig gefärbte Fäden zeigen, und es mag sowohl die rothe wie die blaue Seide einen schwachen Stich ins Violette besitzen. Bei makroskopischer Betrachtung, d. h. im auffallenden Lichte, erscheint die erstere rein, die letztere violettroth; die Lackmusseide ist deshalb nur als mikrochemisches Reagens brauchbar und nicht etwa geeignet, Lackmuspapier zu ersetzen. Bloß violette Seide herzustellen, möchte ich nicht empfehlen.

Aus den Angaben über die Gewinnung der blauen Lackmusseide lässt sich ein Schluss auf die Empfindlichkeit des Indicators ziehen. Da 0·15 *g* Seide etwa 450 *m* (unbeschwerten) Coconfaden repräsentieren,[1] und da die Färbung eines 0·02 *mm* langen Stückes mit Sicherheit festgestellt werden kann, ist mit Rücksicht auf die erwähnte Alkalimenge zu erwarten, dass man etwa den fünfzehnten Theil eines Milliontelmilligramms Ätznatron nachzuweisen imstande sein werde. Soll diese Empfindlichkeit erreicht werden, so muss man ein entsprechend kleines Stück Coconfaden (etwa mittels Mikrotoms geschnitten) anwenden, was zeitraubend und mühsam ist. Bei dem nun zu beschreibenden Verfahren, wo sich die Wirkung der Lauge anfangs auf einen größeren Theil des Fadens erstrecken muss, ist der Grenzwert, wie wir sehen werden, ein etwas größerer.

---

1 Dammer, Lexikon der Verfälschungen, S. 850.



Über den Gebrauch der Lackmusseide

ist vor allem zu bemerken, dass er hauptsächlich dann Vortheile gegenüber der bisher üblichen Verwendung von Lackmusextract oder Congo[1] bietet, wenn es sich um besonders kleine Mengen von Alkalien oder Säuren handelt.

Um solche zu entdecken, befestige ich einen gefärbten einzelnen Cocon-(Doppel-)Faden an einem Wachsstückchen, schneide ihn mit einer scharfen Schere so ab, dass ein etwa centimeterlanger Theil frei bleibt, ziehe diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch und überzeuge mich mittels des Mikroskops von der tadellosen Beschaffenheit des Endstückes. Von der Flüssigkeit, deren Reaction festgestellt werden soll, wird ein Tröpfchen von etwa 0·05 *mg* auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Coconfadens lothrecht eingetaucht, damit es während des Verdunstungsprocesses der Wirkung der sich concentrierenden Lösung ausgesetzt ist. Sehr bequem erweist sich hiebei ein Präparierstativ, bei welchem man einen ⊥-förmigen Glasstab leicht einklemmen kann, der am unteren Ende Wachsklötzchen und Coconfaden trägt.

Nach dem Eindunsten des Tropfens, das, wie gesagt, an der Spitze des Fadens vor sich gehen muss, wird das zu prüfende Ende nochmals unter das Mikroskop gebracht, eventuell wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch bereit gemacht.

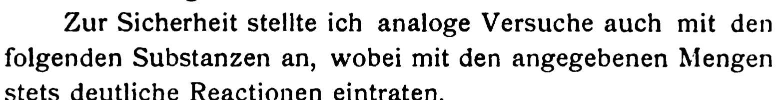
Bezüglich der Einzelheiten ist noch zu bemerken, dass die Messung der Flüssigkeitsmengen stets mittels Platinösen geschah, wie überhaupt Glasgeräthe nach Thunlichkeit vermieden wurden;[2] insbesondere dienten zum Eindunsten der zu prüfenden Tropfen Deckgläschen aus Bergkrystall (welche mir von der optischen Werkstätte Zeiß in Jena in ausgezeichneter Beschaffenheit geliefert wurden).

[1] Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl., S. 139.

[2] Die einzigen Glasgefäße waren die zur Aufbewahrung des destillierten Wassers dienenden, theils alte Säureflaschen, theils Gefäße, welche seit mehreren Decennien als Standgläser für den ersterwähnten Zweck verwendet werden.

Versuche mit rother Lackmusseide.

I. Zur directen Bestimmung der Empfindlichkeit würde Natronlauge so lange verdünnt, bis eine bestimmte Menge — 0·05 *mg*[1] — eben noch eine wahrnehmbare Reaction, d. h. deutlichen Farbenumschlag von Roth in Blau am Ende des Coconfadens, hervorrief. Es zeigte sich, dass dies der Fall war, wenn ich



$$\frac{3}{10,000.000} \text{ Milligramme Ätznatron}$$

zur Anwendung brachte.

Zur Sicherheit stellte ich analoge Versuche auch mit den folgenden Substanzen an, wobei mit den angegebenen Mengen stets deutliche Reactionen eintraten.

	Milliontel Milligramme
Natriumcarbonat	0·5
Kaliumhydroxyd	0·3
Kaliumcarbonat	0·5
Lithiumcarbonat	0·3
Cäsiumcarbonat	0·3
Rubidiumcarbonat	0·5
Baryumhydroxyd	30
Calciumhydroxyd	10

Baryum- und Calciumcarbonat zeigen deutlich ihre Alkalescenz, wenn man unwägbare Mengen davon mit Wasser verreibt und die Lösung in der angegebenen Weise prüft. Beim Calciumcarbonat kann die Reaction aus naheliegenden Gründen durch Anhauchen des verriebenen Tröpfchens gefördert werden.

[1] Durch die Anwendung so kleiner Flüssigkeitsmengen konnte ich mich vom Alkaligehalte des destillierten Wassers unabhängig machen, welches, nebenbei bemerkt, sehr rein war und erst in einer Menge von 50 *mg* eine deutlich alkalische Reaction zeigte. Übrigens wurde auch Wasser verwendet, welches nach Mylius und Förster (B. B., *24*, 1492) unter Säurezusatz aus einem Platinapparate destilliert worden und mit Glasgefäßen überhaupt nicht in Berührung gekommen war.

Anscheinend liegen hier wohl die kleinsten bisher mittels chemischer Reactionen[1] nachweisbaren Stoffmengen vor. Selbst die so überaus empfindlichen Flammenfärbungen versagen (mit Ausnahme der Natriumreaction, welche knapp noch wahrnehmbar ist) bei den oben angegebenen Mengen vollständig. Man kann sich sehr leicht eine Lösung von einem der Carbonate des Lithiums, Kaliums, Rubidiums oder Cäsiums herstellen, von welcher eine bestimmte Tropfengröße keine Spur einer Flammenfärbung, wohl aber eine sehr entschiedene Reaction mit Lackmusseide gibt.

Um Ammoniak nachzuweisen, bringt man ein kleines Stückchen rother Lackmusseide auf ein Deckgläschen, benetzt es eventuell mit Wasser oder neutraler Lithiumchloridlösung und setzt es der Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeit aus, welche sich im concaven Ausschliffe des Objectträgers befindet. Ammonsalze werden mit einem Tröpfchen zehnprocentiger Lauge vermengt. Nöthigenfalls kann die Probe durch Annäherung eines heißen Platindrahtes an die Unterseite des Objectträgers ein wenig erwärmt werden.

Die Wirkung tritt bei $\frac{1}{4000}$ *mg* Ammoniak in wenigen Augenblicken ein. Wollte man die Empfindlichkeit steigern, so müssten die Dimensionen der feuchten Kammer verkleinert werden, da es vor allem darauf ankommt, dem Ammoniak eine bestimmte Tension zu ertheilen, was sich in befriedigender Weise durch Verringerung der Menge des Indicators nicht erreichen lässt. Ich habe z. B. statt eines größeren ($^1/_2$ bis 1 *mm* langen) Coconstückchens nur ein solches von 0·01 *mm* Länge angewendet und damit keine Vortheile erzielt. In Zusammenhang damit steht die Thatsache, dass die mittels Ammoniak gebläute Seide an der Luft oder über Schwefelsäure wieder roth wird.

Behrens[2] konnte durch Überführung in Magnesiumammoniumphosphat 0·00005 *mg* Ammoniak nachweisen.

Auch mit einigen organischen Basen wurden Versuche angestellt, aus welchen hervorgieng, dass man z. B. die alkalische Reaction von Strychnin, Morphin und Guanidincarbonat leicht nachweisen kann, wenn sich die Mengen in den Hunderttausendsteln der Milligramme bewegen.

---

[1] Über die Empfindlichkeit der Spectralmethoden vergl. diese Sitzungsberichte, Bd. 109, II a, S. 411, über die der Natriumreaction insbesondere die Fußnote in Fischer und Penzoldt's Abhandlung, A. d. Ch., 239 (1887), S. 135, welche auf eine irrthümliche Angabe der Kirchhof-Bunsen'schen Arbeit aufmerksam macht.

[2] L. c., S. 118.

II. Bringt man auf die Oberfläche unedler Metalle, namentlich auf Aluminium, Zink, Eisen, auch Kupfer, einen kleinen Wassertropfen und lässt in denselben über Nacht (in einer feuchten Kammer) ein Fädchen Lackmusseide eintauchen, so wird das Ende gebläut.

III. Schmilzt man Soda in einem (gebrauchten) Platintiegel, so dringen Spuren von Alkali derart in die Wandung ein, dass man selbst nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure immer wieder kleine Mengen von alkalisch reagierenden Substanzen durch kochendes Wasser ausziehen kann, welche sich mittels Lackmusseide entdecken lassen.

IV. Die Zersetzung, welche Glas durch Wasser erleidet, kann constatiert werden, wenn man 0·1 *mg* mit 1 *mg* in der Achatschale verreibt und die Probe in bekannter Weise prüft. Der Versuch gelang mit sehr verschiedenen Glassorten, auch z. B. mit dem schwer angreifbaren Jenenser Gerätheglas und mit Schott'schem Einschmelzrohre. Porzellan gibt unter den erwähnten Bedingungen keine nachweisbaren Alkalimengen ab.

V. Andere alkalihältige Silicate verrathen sich ebenfalls häufig, wenn man sie wie Glas behandelt. Bei Prüfung einer größeren Reihe wurden die in der folgenden Übersicht enthaltenen Daten gewonnen, wobei Mengen von 5 bis 10 *mg* mit etwa der gleichen Menge Wasser zur Anwendung gelangten.[1]

Kräftig alkalische Reaction	Schwach alkalische Reaction	Keine Reaction
Leucit (Vesuv)	Desmin (Island)	Kaliglimmer (Chester)
Gmelinit (Montecchio maggiore)	Spodumen (Ratschinges)	Chabasit (Birnberg)
Lasurstein (Baikal-See)	Heulandit (Fassa-Thal)	
Nephelin (Vesuv)	Oligoklas (Ytterby)	
Apophyllit (Seisseralpe)	Harmotom (Strontian)	
Analcim (Fassa-Thal)	Albit (Saualpe)	
Nathrolith (Fassa)	Orthoklas (2 Proben)	
Prehnit (Kilpatrick)		
Labradorit (Labrador)		
Lepidolit (Rožna)		

[1] Die Proben stammen aus dem hiesigen steierm. landschaftl. Joanneum, und ich bin Herrn Custos Dr. E. Hatle für die Überlassung derselben zu herzlichem Danke verpflichtet.

Beim Kalifeldspat scheint es sich indes nicht um den Beginn des Verwitterungsprocesses zu handeln, sondern um bereits fertig gebildetes Kaliumcarbonat (oder Phosphat?....), weil das Mineralpulver nach längerem Liegen unter Wasser keine nachweisbaren Alkalimengen mehr abgibt. Inwieweit ähnliche Verhältnisse etwa noch bei anderen Silicaten bestehen, wurde nicht untersucht.

VI. Wenn wir schließlich noch erwähnen, dass z. B. die Asche eines millimeterlangen Stückes von einem Kopfhaare oder die des Blütenstaubes aus einer inneren Blüte (Scheibenblüte) von *Bellis perennis* deutlich alkalische Reaction zeigen, und dass derselbe Versuch auch mit 1 *mg* reinster Baumwolle oder »aschefreien« Filtrierpapiers ausgeführt werden kann, so dürfte die Verwendbarkeit der rothen Lackmusseide zur Genüge dargethan sein. Die

Versuche mit blauer Lackmusseide

haben zu ganz entsprechenden Resultaten geführt. Beispielsweise ließen sich die folgenden Säuremengen durch Rothfärbung des Endstückes deutlich nachweisen:

	Milliontel Milligramm
Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure	0·5
Oxalsäure	1
Essigsäure	3

Bringt man 1 *mg* Wasser auf einen Objectträger und bespült es einige Secunden lang mit einem Leuchtgasflämmchen, so nimmt es »stark« saure Reaction an. Da der Versuch auch mit brennendem Spiritus oder Wasserstoff (elektrolytisch aus Lauge) gelingt, so dürfte es sich vorwiegend um die bekannte Bildung von Salpeter- oder salpetriger Säure handeln. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung ist es bei manchen mikrochemischen Versuchen rathsam, den zu erwärmenden Objectträger nicht direct mit der Flamme in Berührung zu bringen, sondern ihn, entfernt von ihr, auf ein heißes Porzellanstück oder dergleichen zu legen.

Andere Indicatoren

lassen sich natürlich auch mit Hilfe von Seidenfaser fixieren und in analoger Weise zur Verwendung bringen; ich habe indes weder mit Cyanin noch mit Congo, Jodeosin oder Helianthin günstigere Resultate erzielt. Der letztgenannte Farbstoff überrascht zwar durch den überaus prägnanten Umschlag von Gelb in Violett, erweist sich aber leider als nicht sehr empfindlich.

Schließlich könnte man auch daran denken, Bakterien mit geeigneten Stoffen zu färben, was ja bekanntlich sehr leicht gelingt, und das einzelne Individuum als Indicator zu verwenden. Die so zu erreichende Empfindlichkeit dürfte die der Lackmusseide bedeutend, vielleicht um das Hundertfache, übertreffen, müsste aber mit der Überwindung einiger technischen Schwierigkeiten erkauft werden.

B. Mikrochemischer Nachweis von Ozon.

Da bei den Oxydationswirkungen des Ozons häufig sauer oder alkalisch reagierende Stoffe entstehen, so können die eben beschriebenen Reactionen zu seiner Erkennung benützt werden. Als Reductionsmittel lassen sich unter anderem verwenden:

Bei Benützung von rother Lackmusseide Jodkalium oder Ferrocyankalium,
bei Benützung von blauer Lackmusseide Schwefel oder Schwefelcyankalium.

Statt Rhodankalium kann auch das Calciumsalz genommen werden, dessen Lösung sich durch die Ozonwirkung in einen Brei von Gypsnadeln verwandelt.

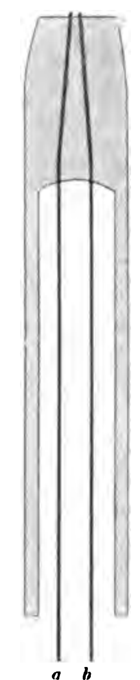
Alle diese Reactionen und noch manche andere, welche sich — wie z. B. die Bleichung der Jodstärke — aus dem Verhalten des Ozons leicht ergeben, gelingen mit sehr kleinen Mengen und völliger Sicherheit, wenn ihm in dem betreffenden Raume eine gewisse Concentration zukommt; hingegen ist es mir trotz vieler Mühe nicht geglückt, eine verlässliche mikrochemische Ozonreaction aufzufinden, welche die Entdeckung sehr kleiner Mengen dann ermöglichen würde, wenn sie mit sehr großen Mengen gewöhnlichen Sauerstoffes vermischt sind.[1]

[1] Da gerade vom Ozon die Rede ist, dürfte eine Bemerkung gestattet sein, welche sich auf meine Mittheilung über explosive Gasgemische, Monatshefte für Chemie, *21*, 1061 (Sitzb. der kaiserl. Akad., mathem.-naturw. Cl., *109*, II a, Mai 1900) bezieht. Ich musste daselbst bei Durchsicht der Correctur mit Rücksicht auf eine inzwischen erschienene Mittheilung von O. Brunck die



C. Nachweis kleiner Wassermengen.

Da das Zerfließen sehr kleiner Mengen von hygroskopischen Substanzen unter Umständen nicht ganz sicher beobachtet werden kann, habe ich versucht, die betreffende Salzprobe zwischen sehr kleinen Elektroden anzubringen, wobei sich die Bildung der Lösung durch das Eintreten eines stark vermehrten Leitungsvermögens kundgeben muss. Um einen derartigen Apparat herzustellen, schmilzt man zwei Platindrähte *a* und *b* von 0·1 *mm* Durchmesser in ein Glasrohr ein und stellt sich durch Schleifen, Ätzen und Polieren eine Art kleiner elektrolytischer Zelle her, deren Gestalt aus der Zeichnung ohneweiters verständlich ist. Der Abstand der oberen Enden der Drähte mag circa $\frac{1}{100}$ *mm* betragen. Wird an diese Stelle ein möglichst kleiner Tropfen Chlorlithiumlösung gebracht, und werden ferner die unteren Drahtenden mit Galvanometer und Stromquelle[1] verbunden, so lässt sich das Austrocknen oder Zerfließen der Salzprobe leicht in unzweifelhafter Weise feststellen, und ich glaube, dass man mit dem Apparate etwa 0·00001 *mg* Wasser sicher nachweisen kann. Freilich ist auch hier das Zustandekommen einer gewissen Dampftension die unerlässliche Vorbedingung für das Eintreten der Reaction, und infolgedessen können sich kleine Wassermengen dann der Erkennung entziehen, wenn sie auf große Räume vertheilt sind und man zudem noch auf Gefäße von Glas angewiesen ist, dessen hygroskopische Eigenschaften sich bei solchen Versuchen in sehr störender Weise bemerkbar machen.



Resultate, welche bei Verwendung ozonhältigen Knallgases gewonnen wurden, als unsicher hinstellen, weil die Methode der Ozonbestimmung nicht einwandfrei erschien. Neuerdings haben Ladenburg und Quasig eine Untersuchung (B. B., 1901, 1184) veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, dass die von mir angewandte Methode der Ozonbestimmung doch richtige Resultate liefert. Die Versuche bedürfen daher der l. c. erwähnten Überprüfung nicht.

[1] Sie bestand aus einer Clarkzelle, die durch einen Widerstand von 10.000 Ohm geschlossen war. Das Galvanometer (nach Szymański) und die oben beschriebene Zelle waren in eine Zweigleitung eingeschaltet, welche aus naheliegenden Gründen einen Commutator enthielt.

Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln[1]

von

Dr. **V. v. Cordier.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Nachdem das Verhalten des Chlors zu metallischem Silber im Lichte und im Dunkeln studiert worden war, schien es von Interesse, zu erfahren, wie Brom unter ähnlichen Verhältnissen auf dasselbe Metall wirkt. Der Apparat, der zunächst zu den diesbezüglichen Versuchen diente, blieb im Principe so wie er früher[2] beschrieben wurde; eine Abänderung wurde nur insoferne angebracht, als der getrocknete, über glühendem Kupfer sauerstoffrei gemachte Kohlensäurestrom mittels eines Systems von Röhren und Hähnen in zwei Äste getheilt wurde. Der eine wurde zur Füllung der U-Röhren behufs Wägung benützt, der andere durch eine Schichte von Brom und Wasser, die sich in einer durch Eis gekühlten, mit zwei Hähnen und einem seitlichen Tubulus versehenen Waschflasche befand, geleitet, und gelangte so mit Brom von der constanten Tension bei 0° C.[3] gesättigt, zu den Silberspiralen. Diese wurden wie

---

[1] Als Fortsetzung der Abhandlungen: Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln. Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff. und 655 ff.

[2] Monatshefte für Chemie, XXI, 184.

[3] Tension des Brom bei 0° = 65 *mm*. Daher war der Bromdampf durch die Kohlensäure auf ungefähr $^1/_{10}$ verdünnt.

bei den Versuchen mit Chlor gereinigt und besaßen dieselben Dimensionen wie damals. Die beschriebene Versuchsanordnung musste aber bald verlassen werden, da das Brom die Vaselindichtungen der Hähne und Stoppel bei den U-Röhren angriff und so keine verlässlichen Wägungen derselben gestattete. Deshalb wurden nun die Silberspiralen nicht mehr in der U-Röhre selbst, sondern in Wägeröhrchen, wie sie in Fig. 1 abgebildet sind, gewogen. Die Wägeröhrchen, die einen doppelten Verschluss (den größeren Stoppel *a* und den kleineren *b*, die beide mit Vaselin gedichtet waren) trugen, wurden zuerst durch denselben Kohlensäurestrom, der den Apparat speiste, bei abgenommenem Stoppel *b*, durch den Hahn *c* mit dem Gas gefüllt, gewogen, dann die Silbernetzrollen eingeführt, wieder mit Kohlensäure gefüllt und abermals gewogen. Dieser Vorgang wiederholte sich nach der einstündigen Einwirkung des Broms auf das Silber, das sich, wie früher, in den U-Röhren, die jetzt aber mit syrupöser Phosphorsäure gedichtet worden waren, befand. Wie bei den Versuchen mit Chlor wurden auch hier die Bogen-, Auer- und Argandlampe als Lichtquellen benützt. Die Resultate der Versuche bei dieser Anordnung zeigen die drei folgenden Versuchsreihen (Versuchsreihe I bis III).

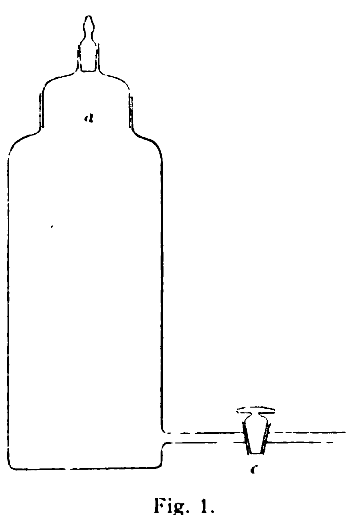


Fig. 1.

Versuchsreihe I. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	a	*b*	*c*	*d*	*e**[1]	*f*
Nach der 1. Stunde	1·22	1·00	1·15	0·79	0·81	1·39
Nach der 2. Stunde	1·56	1·38	1·75	1·56	1·05	1·81

[1] Bei den mit * bezeichneten Versuchsreihen wurden ganz frische Spiralenpaare verwendet.

	Im Dunkeln					
	a	*b*	*c*	*d*	*e**	*f*
Nach der 1. Stunde	1·77	1·49	1·14	1·15	0·93	1·61
Nach der 2. Stunde	2·26	1·87	1·44	1·67	1·25	2·29

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	1·24	—	1·02	0·97	—	0·95
Nach der 2. Stunde	1·68	1·17	1·49	1·36	1·43	1·31

	Im Dunkeln					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	1·19	—	1·08	1·11	—	1·15
Nach der 2. Stunde	1·63	1·35	1·51	1·53	1·64	1·61

Versuchsreihe III. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	1·12	1·81	1·44	0·97	—	0·75*
Nach der 2. Stunde	1·62	2·13	1·99	1·45	1·61	1·11

	Im Dunkeln					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	0·82	1·28	1·13	0·83	—	0·79*
Nach der 2. Stunde	1·15	1·64	1·55	1·21	1·06	1·11

Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass bei der Einwirkung von Bogen- und Auerlicht die Zunahmen fast durchwegs kleinere sind als im Dunkeln, somit der in den früheren Abhandlungen des öfteren erwähnte Reductionsvorgang hier im Lichte ein gesteigerter zu sein scheint, während bei Argandlicht sich dieses Verhältnis der beiderseitigen Zunahmen umkehrt. Merkwürdigerweise zeigten im Lichte oder im Dunkeln bromierte Spiralen dieser Versuchsreihen bei weiterer Belichtung im Kohlensäurestrome gar keine Abnahme. Zugleich bemerkt man auch, dass die Werte der Zunahmen untereinander im allgemeinen wenig übereinstimmen, eine Beobachtung, die ich in erhöhterem Maße machte, als ich durch

die rothe Glasplatte oder durch die zehnprocentige ammoniakalische Kupfervitriollösung[1] filtriertes Auerlicht auf die Silbernetzrollen im Bromstrome bei sonst gleichen Bedingungen wirken ließ. Die beiden Versuchsreihen IV und V zeigen dies deutlich.

Versuchsreihe IV. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f**
Nach der 1. Stunde	1·56	1·05	0·77	1·15	0·74	1·00
Nach der 2. Stunde	1·61	1·42	1·26	1·52	1·12	—
Nach der 3. Stunde	—	—	1·38	—	—	1·75

	Im Dunkeln					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f**
Nach der 1. Stunde	0·85	1·37	0·76	0·77	0·70	0·99
Nach der 2. Stunde	1·18	2·06	1·31	1·05	1·04	—
Nach der 3. Stunde	—	—	1·45	—	—	1·77

Versuchsreihe V. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte			Im violetten Lichte		
	a	*b*	*c**	*a*	*b*	*c**
Nach der 1. Stunde	0·88	1·18	0·70	0·65	1·24	0·69
Nach der 2. Stunde	1·38	1·46	1·08	1·12	1·52	1·07

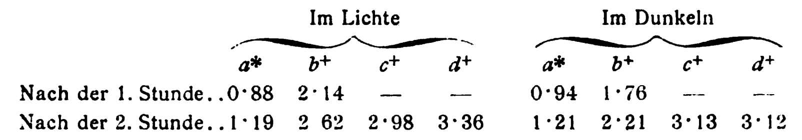
Deshalb glaubte ich, ein anderes inactives Gas zur Erzeugung des Bromstromes nehmen zu müssen. Ich wählte Stickstoff, der, aus Natriumnitrit, Chlorammonium und Kaliumbichromat hergestellt, in einem großen Gasometer aufgefangen wurde, und dann, auf die gleiche Weise wie früher die Kohlensäure von Sauerstoff befreit und getrocknet, zu dem in Eis eingebetteten Brombehälter gelangte. Natürlich wurden bei den folgenden Versuchen die Silberspiralen auch in einer Stickstoffatmosphäre gewogen. Gleichzeitig traf ich noch eine weitere Abänderung in den Versuchsbedingungen. Da nämlich ein Einfluss des Lichtes hauptsächlich bei jenen Versuchen zu

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, XXI, 657.

bemerken war, bei denen schon gebrauchte und wieder gereinigte, also corrodierte Spiralenpaare in Verwendung kamen, so lag der Gedanke nahe, die Oberflächen der Silbernetzrollen von vorneherein künstlich zu vergrößern. Dies geschah, indem ich die gereinigten, noch nicht verwendeten Spiralen vor dem Versuche in einer schwach salpetersauren, einprocentigen Silbernitratlösung der Wirkung eines 0·1 Ampère starken elektrischen Stromes für je $^1/_4$ Stunde aussetzte, während welcher Zeit der Strom öfters commutiert wurde. Hierauf spülte ich die Netze mit destilliertem Wasser ab und trocknete sie bei 105° C. Die Corrosion der so behandelten Silbernetze war unter dem Mikroskope ganz deutlich an den bedeutenden Unebenheiten des Silberdrahtes zu erkennen. In den drei Versuchsreihen VI bis VIII sind sowohl ganz neue, als auch künstlich corrodierte Silberspiralen verwendet worden. Diese sind mit einem †, jene durch einen * bezeichnet.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Bogenlampe.

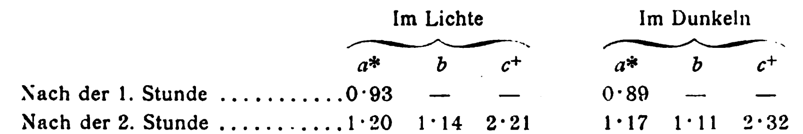
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.



	Im Lichte				Im Dunkeln			
	*a**	*b*†	*c*†	*d*†	*a**	*b*†	*c*†	*d*†
Nach der 1. Stunde..	0·88	2·14	—	—	0·94	1·76	—	—
Nach der 2. Stunde..	1·19	2·62	2·98	3·36	1·21	2·21	3·13	3·12

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.



	Im Lichte			Im Dunkeln		
	*a**	*b*	*c*†	*a**	*b*	*c*†
Nach der 1. Stunde	0·93	—	—	0·89	—	—
Nach der 2. Stunde	1·20	1·14	2·21	1·17	1·11	2·32

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	*a**	*b*†	*a**	*b*†
Nach der 1. Stunde	0·83	—	0·80	—
Nach der 2. Stunde	1·04	2·36	1·04	2·45

Trotz der geänderten Versuchsbedingungen war auch jetzt eine Constanz in den Zunahmen kaum zu bemerken,

wohl aber im allgemeinen die Tendenz einer erhöhten Bromaufnahme im Dunkeln, gegenüber derjenigen im Lichte.

Da ich auf diese Weise keine einwandfreien Resultate erzielen konnte, verließ ich die bisherige Versuchsanordnung gänzlich und ließ nun in zwei ganz gleichen Apparaten von der in Fig. 2 abgebildeten Form den Dampf reinen Broms bei etwa seiner Siedetemperatur auf die Silbernetze im Lichte und im Dunkeln wirken. In den Kolben *a*, deren Hälse einen Durchmesser von 5 *cm*, eine Höhe von 16 *cm* besaßen und deren kugelförmige Theile ungefähr 250 cm^3 fassten, wurden je 50 cm^3 zweimal über Bromkalium destillierten Broms zum Sieden erhitzt. Die sorgfältig eingeschliffenen Stoppel *b*, die innen je drei Glashäkchen (*b'*, *b''* und *b'''*) für die Silberspiralen trugen, und die von den Kühlröhren *c* der 15 *cm* langen Liebig'schen Kühler *d* durchsetzt wurden, waren auf die Kolben *a* ohne Dichtungsmittel aufgesetzt. Die Kühlröhren *c* trugen ungefähr 3 *cm* oberhalb der Aufhängepunkte der Silbernetze seitlich je ein Loch *e*, um die Circulation des Bromdampfes zu erleichtern. Die Ränder dieser Löcher waren derart ausgestülpt, dass ein Herabtropfen des condensierten Broms auf das Silber nicht möglich war. Außerdem war an den oberen Enden der Kühlröhren einerseits ein U-Rohr *f* mit dem Hahn *g*, das zur Absorption des nicht condensierten Bromdampfes mit Eisendrehspänen gefüllt wurde, anderseits je ein Gaseinleitungsrohr *h* angeschmolzen. Die beiden Apparate befanden sich in einem gemeinschaftlichen Wasserbade. Um den cylindrischen Theil der Kolben *a* war je ein Dampfleitungsrohr aus Blei in zahlreichen Windungen gelegt, um die Bromcondensation in ihnen selbst hintanzuhalten. Bei dem für die Belichtung bestimmten Apparate ließ das Bleirohr ein der Größe der Silbernetzrollen entsprechendes

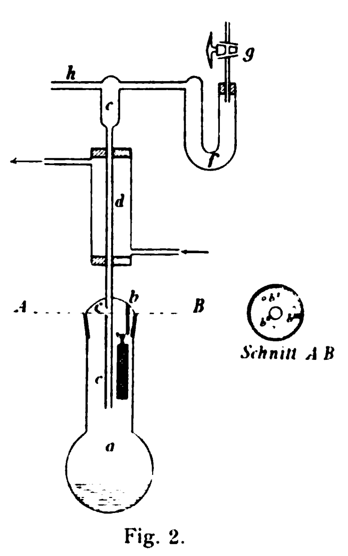


Fig. 2.

Fenster frei, während der andere mit Stanniol, dunkelm Papier und schwarzem Tuche vor Licht sorgfältig geschützt wurde. Durch beide Apparate konnte mittels eines T-Rohres und der Ansatzröhren *h* gleichzeitig ein gleichstarker Kohlensäurestrom, der wie früher gereinigt worden war, geleitet werden.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen: War durch die Bleirohrwindungen beiderseits einige Zeit Wasserdampf gestrichen und das Wasserbad bis nahe zur Siedetemperatur des Broms erhitzt, so wurden die jetzt wieder in Kohlensäure gewogenen Silberspiralen — je drei Stücke — so gut wie gleichzeitig an die Häkchen gehängt, die Kolben rasch geschlossen und nun das Erhitzen bis zum lebhaften Sieden des Broms fortgesetzt, dann aber die Temperatur constant gehalten und die Lichtquelle entzündet. Während des gewöhnlich eine Stunde dauernden Versuches wurde ein schwacher Kohlensäurestrom bei *h* ein- und bei *g* austreten gelassen. Schließlich wurden die Heizvorrichtungen außer Thätigkeit gesetzt, die Hähne *g* geschlossen und so die Apparate, während dem künstlich beschleunigten Erkalten, durch Kohlensäure unter Druck gesetzt, was ein Zurückziehen des Bromdampfes bis in die Kolben zur Folge hatte. War dies erreicht, so konnten die Silbernetze den Apparaten wieder entnommen, in die Wägeröhrchen gebracht, diese mit Kohlensäure gefüllt und gewogen werden.

Um zunächst den Apparat auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, ließ ich auf Silberspiralen (Spiralenserie I und II) beiderseits im Dunkeln Bromdampf unter denselben Bedingungen, wie sie dann bei den Versuchen eingehalten werden sollten, wirken. Wie aus Versuchsreihe IX zu ersehen ist, zeigen die beiderseitigen Zunahmen keine große Differenz, so dass die Anordnung für meine Zwecke geeignet erschien.

Versuchsreihe IX.

Zunahme in Procenten bei:

	Spiralenserie I	Spiralenserie II
Nach der 1. Stunde	3·79	3·50

Die Versuche mit den verschiedenen Lichtquellen, Bogen-, Auer- und Argandlicht, bei denen ich theilweise ganz neue



Spiralen verwendete,[1] ergaben folgende Resultate (Versuchsreihe X bis XII):

Versuchsreihe X. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a*	b	a*	b
Nach der 1. Stunde	3·74	3·49	5·08	3·94

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a*	b	a*	b
Nach der 1. Stunde	3·47	3·11	4·71	4·26

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	b*	a	b*
Nach der 1. Stunde	3·31	3·37	3·82	3·77

Die Zahlen dieser Versuchsreihen zeigen unzweideutig, was die früheren nur vermuthen ließen, dass nämlich die Bromaufnahme im Lichte, mag es nun intensives Bogenlicht oder schwaches Argandlicht sein, immer kleinere sind wie im Dunkeln, dass also der Verlauf der Bromaddition wesentlich verschieden ist von dem der Aufnahme von Chlor durch das Silber. Der Grund hiefür ist lediglich in dem mit der Bildung des Halogensilbers gleichzeitig verlaufenden Zersetzungsprocesse zu suchen, der bei Bromsilber aber stärker zu sein scheint wie bei Chlorsilber.

Ein Dauerversuch, bei dem ich durch drei Monate ununterbrochen Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur im diffusen Tageslichte auf Silbernetzrollen wirken ließ, ergab auch Resultate, die die obige Behauptung bestätigen. Zu diesem Versuche

[1] Diese sind wieder mit einem * bezeichnet.

dienten zwei vollkommen gleich gebaute Apparate, deren Form in nebenstehender Fig. 3 wiedergegeben ist.

Die Beschickung derselben geschah folgendermaßen: Zunächst wurde durch die vollkommen reine und getrocknete Röhre, während die Mündung bei *b* verschlossen war, getrocknete Kohlensäure bei *a* eingeleitet und durch den Hahn *c* austreten gelassen, bis alle Luft aus diesem Theile verdrängt war. Dann wurde bei *c* geschlossen, bei *b* geöffnet und auch der übrige Theil mit Kohlensäure gefüllt. Nun führte ich von *b* aus je sechs ganz neue, gereinigte und in Kohlensäure gewogene Silberspiralen in die Röhre ein, während Kohlensäure

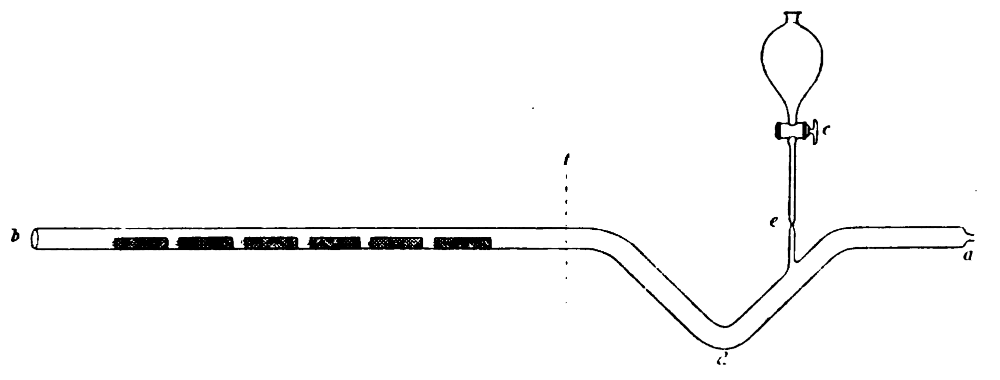


Fig. 3.

das System ununterbrochen schwach durchströmte und ließ aus dem Hahntrichter je 5 cm^3 reines Brom in das Knie *d* fließen. Hatte der Kohlensäurestrom den Bromdampf von hier bis nach *b* getrieben, so wurde bei *a*, *b* und der Hahntrichter an der zu diesem Zwecke verjüngten Stelle *e* rasch zugeschmolzen und dann die Röhren an einem kühlen, keinen besonderen Temperaturschwankungen unterworfenen Ort sich selbst überlassen. Die eine der Röhren war wieder durch Umwickeln mit Stanniol und Umhüllen mit schwarzem Tuch lichtdicht gemacht worden.

Nach dreimonatlicher Einwirkung öffnete ich dieselben, darauf achtend, dass kein Luftsauerstoff zum gebildeten Halogensilber gelange, indem ich die Spitze bei *b* abbrach, die Röhre an einen Kohlensäureapparat anschloss, unter Druck stellte, darauf das Knie bei *f* absprengte, und das Brom durch einen

langsamen, trockenen Gasstrom verdrängte. Durch Neigen des Rohres konnten nun nacheinander die einzelnen Spiralen in die Wägeröhrchen gleiten gelassen werden.

Versuchsreihe XIII. Lichtquelle diffuses Tageslicht.

Zunahme der einzelnen Spiralen in Procenten.

Im Lichte

21·86 24·65 26·60 38·72 26·92 28·44

Mittel: 27·87

Im Dunkeln

19·33 31·64 31·90 33·65 37·29 26·53

Mittel: 30·05

Nach diesen Erfahrungen unterließ ich die Versuche mit verschiedenen Lichtqualitäten, da ja schon bei weißem Lichte keine Steigerung der Reaction zwischen Brom und Silber zu beobachten war und die Spiralen daher im farbigen voraussichtlich auch immer weniger zunehmen werden als im Dunkeln.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht demnach hervor:

1. Das Verhältnis der Aufnahmen von Halogen durch das Silber ist bei Brom ein anderes wie bei Chlor. Während das Licht die Bildung von Chlorsilber befördert, wird durch dasselbe bei Bromsilber vorwiegend der Zersetzungsprocess gesteigert, so dass im allgemeinen im Dunkeln die größeren Zunahmen auftreten.

2. Eine Abgabe von Brom durch die im Lichte oder im Dunkeln bromierten Silbernetzrollen ist bei weiterer Belichtung im Kohlensäurestrome nicht wahrzunehmen.

3. Bei monatelanger Einwirkung von Brom auf Silber sind im diffusen Lichte die Zunahmen auch kleiner als im Dunkeln.

XVI. SITZUNG VOM 20. JUNI 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. II. a, Heft I bis III (Jänner bis März 1901).

Das w. M. Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet als Leiter der nach Brasilien entsendeten botanischen Expedition einen Bericht ddo. Saõ Paulo, 26. Mai 1901.

Das c. M. Herr Prof. Ludwig v. Graff in Graz dankt für die ihm bewilligte Reisesubvention behufs Studien zur Herausgabe des Bandes »Turbellaria« des systematischen Werkes »Das Thierreich«.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt das 1. Heft des Bandes IV/2 der im Auftrage der Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen« vor.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben legt eine Arbeit von Herrn Dr. Franz Werner in Wien vor, betitelt: »Die Dermapteren- und Orthopterenfauna Kleinasiens«.

Das w. M. Herr Hofrath E. Mach legt eine Arbeit von Herrn Dr. Franz Hillebrand, Professor der Philosophie an der Universität Innsbruck, vor, mit dem Titel: »Theorie der scheinbaren Größe bei binocularem Sehen«.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium:

»Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Körpern«, von Herrn Felix Kaufler.

Das w. M. Herr Hofrath F. Mertens legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Robert Daublebsky v. Sterneck vor, welche den Titel führt: »Empirische Untersuchung über den Verlauf der zahlentheoretischen Function $\sigma(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \mu(x)$ im Intervalle von 150000 bis 500000«.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XVII. SITZUNG VOM 4. JULI 1901.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 22, Heft V (Mai 1901).

Die Faculté des Sciences in Genf übersendet eine Einladung zu der am 7. August l. J. in Genf zusammentretenden Versammlung der internationalen Association der Botaniker.

Das Comité des V. Internationalen Physiologen-Congresses übermittelt die näheren Bestimmungen über die am 17. bis 21. September in Turin stattfindende Zusammentretung des Congresses.

Das w. M. Herr Prof. R. v. Wettstein übersendet als Leiter der botanischen Expedition nach Brasilien einen Bericht über die Arbeiten derselben.

Herr k. u. k. Oberst Valerian Ritter v. Mikulicz-Radecki in Eperies übersendet eine Mittheilung über die Gewitter-Theorie.

Herr Prof. Franz v. Hemmelmayr dankt für die ihm bewilligte Subvention für die Fortführung seiner Arbeit über das Ononin.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine Arbeit von Herrn Prof. Karl v. Garzarolli-Thurnlackh in Prag, betitelt: »Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen«.

Derselbe übersendet ferner eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Herrn stud. phil. Josef Zink, betitelt: »Condensationen von Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon«.

Das w. M. Herr Hofrath L. Pfaundler übersendet einen vorläufigen Bericht von Herrn Prof. Franz Streintz in Göttingen: »Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Metall-Oxyde und -Sulfide«.

Der Generalsecretär Herr Hofrath V. v. Lang legt eine Arbeit von Herrn Dr. A. Lampa vor: »Über Stromunterbrechung, mit besonderer Berücksichtigung des Wehnelt'schen Unterbrechers«.

Das w. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup in Graz legt zwei im chemischen Institute der Universität in Graz ausgeführte Arbeiten vor:

1. »Über Oxycinchotin«, von Herrn W. Widmar.
2. »Über die Cinchotinsulfonsäure«, von Herrn Theodor Schmid«.

Herr S. Kantor in Wien übermittelt eine vorläufige Mittheilung über eine Erweiterung des Salmon-Schubert'schen Correspondenzprincipes.

Herr Prof. Dr. Gustav Gaertner in Wien legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Über ein neues Instrument zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute«.

Das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter überreicht die folgenden drei an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus durchgeführten Arbeiten:

1. »Der tägliche Gang der Lufttemperatur in Österreich«, von Herrn Josef Valentin.
2. »Der tägliche Temperaturgang von Wien, Hohe Warte, für die Gesammtheit aller Tage, sowie an heiteren und trüben Tagen«, von Herrn Stanislaus Kostlivy.
3. »Über die Haarhygrometer«, von Herrn Josef Pircher.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung des Herrn K. Stanzel vor: »Über die Diffusion in sich selbst«.

Derselbe legt ferner eine Abhandlung des Herrn A. Bromer vor: »Bestimmung einiger Refractionsäquivalente«.

Derselbe legt weiter vor: Die XX. Mittheilung der von ihm gemeinsam mit Herrn Dr. Haschek ausgeführten Untersuchung »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute von Herrn Bog. Remec ausgeführte Untersuchung über die specifische Doppelbrechung der Pflanzenfasern.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Moriz Kohn: »Über das Oxim des Diacetonamins und das 1-Methyl-3-Dimethyl-1-3-Diaminopropan«.

Herr Emil Waelsch, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, übersendet einen vorläufigen Bericht über die Endlichkeit des Systems von Formen höherer Räume.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gränzer J., Dr., Das sudetische Erdbeben vom 10. Jänner 1901. (Mit 1 Karte.) Reichenberg, 1901. 8⁰.

Hippauf H., Dr., Die Rectification und Quadratur des Kreises. (Mit 2 lithographischen Tafeln.) 1901.

XVIII. SITZUNG VOM 11. JULI 1901.

Das w. M. Herr Hofrath Zd. H. Skraup in Graz dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Beendigung verschiedener Experimentaluntersuchungen.

Herr Dr. Heinrich Uzel in Königgrätz spricht den Dank für die ihm gewährte Subvention für eine wissenschaftliche Reise nach Ceylon zum Studium der dort häufig vorkommenden Formen tropischer Insecten aus.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »Die Materie, ihre Kräfte, Schwingungen und Bewegungen«, von Herrn Nikolaus Strupp in Neunmühlen (Mähren).

II. »System der Sensitometrie photographischer Platten«, von Herrn Hofrath Dr. J. M. Eder in Wien.

III. »Theorie der vollständigen Systeme linearer Differentialgleichungen mit einer unabhängigen Veränderlichen«, und

IV. »Über einen neuen Gesichtspunkt in der Theorie des Pfaff'schen Problems der Functionsgruppen und der Berührungstransformationen«, beide von Herrn S. Kantor in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

I. »Über Condensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden«, von den Herren G. Goldschmiedt und H. Krczmař.

II. »Neue Beobachtungen über Chloridbildung mittels Thionylchlorid«, von Herrn Dr. Hans Meyer.

III. »Zur Kenntnis der β-Benzoylpicolinsäure«, von Herrn Dr. B. Jeiteles.

IV. »Über einige Derivate der β-Kresotinsäure«, von Herrn stud. phil. Max Fortner.

Das w. M. Herr Hofrath Zd. H. Skraup in Graz übersendet drei Abhandlungen, welche im chemischen Institute der Universität Graz verfasst worden sind.

I. »Über die Cellobiose«, von den Herren Zd. H. Skraup und J. König.

II. »Synthetische Versuche mit Acetochlorglycose und Acetochlorgalactose«, von den Herren Zd. H. Skraup und R. Kremann.

III. »Über die Acetylierung von löslicher Stärke«, von Herrn Dr. Fritz Pregl, Privatdocent für Physiologie.

Das c. M. Herr Hofrath Dr. A. Bauer übersendet zwei im Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeiten, betitelt:

I. »Über Nitroverbindungen des Anthragallols« (II. Mittheilung), von den Herren Max Bamberger und Fritz Böck.

II. »Über Nitroverbindungen des Anthragallols» (III. Mittheilung), von den Herren Max Bamberger und Fritz Böck.

Das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter überreicht folgende Abhandlung: »Untersuchungen über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien und des Himmelslichtes, mit Rücksicht auf die Erklärung der blauen Farbe des Himmels«.

Ferner überreicht das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter nachfolgende zwei Arbeiten aus der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus:

1. »Über den Arbeitswert einer Luftdruckvertheilung und über die Erhaltung der Druckunterschiede«, von Herrn Max Margules.
2. »Isothermen von Österreich«, von Herrn Wilhelm Trabert.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Herpetologische und ichthyologische Ergebnisse einer Reise nach Südamerika mit einer Einleitung von Therese Prinzessin von Baiern.«

Herr Hofrath F. Steindachner überreicht eine Arbeit des Herrn Custos Dr. L. v. Lorenz über »*Hadropithecus stenognathus* nebst Bemerkungen zu einigen anderen ausgestorbenen Lemuren von Madagaskar«.

Herr Hofrath Steindachner berichtet über das Vorkommen einer bisher noch unbeschriebenen *Paraphoxinus*-Art, die in den Karstgewässern und Quellen bei Gacko (Fluss Gračanica und Mušica), in der Zalomska in der Ebene von Nevesinje in der Hercegovina, sowie im Flusse Ljuta bei Grinda östlich von Ragusa vecchia, in großer Individuenzahl von den Herren Dr. Rebel und Dr. Sturany im Jahre 1899, sowie von Herrn Hawelka (1896), gesammelt wurde.

Herr Dr. Adalbert Prey, Adjunct am k. k. Gradmessungs-Bureau, überreicht eine Arbeit unter dem Titel: »Untersuchungen über die Bewegungsverhältnisse des Systems 70 Ophiuchi«.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs legt eine Mittheilung vor unter dem Titel: »Über den Charakter der Tiefseefauna des Rothen Meeres auf Grund der von der Österreichischen Tiefsee-Expedition gewonnenen Ausbeute«.

Herr Dr. Adolf Jolles überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper«. (II. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt eine vorläufige Mittheilung von Herrn C. Doelter vor, betitelt: »Über das Verhalten des vulcanischen Magmas beim Erstarren«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Fritz Hasenöhrl, betitelt: »Über das Gleichgewicht eines elastischen Kreiscylinders«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Franz Exner legt eine vorläufige Mittheilung des Herrn Dr. H. Benndorf vor: »Über ein mechanisch registrierendes Elektrometer für luftelektrische Messungen«.

Das w. M. Herr Prof. F. Becke legt eine Abhandlung des Referenten der Erdbeben-Commission der kaiserlichen Akademie, Herrn Prof. J. N. Woldřich in Prag vor, welche den Titel führt: »Das nordostböhmische Erdbeben vom 10. Jänner 1901«.

Das w. M. Herr Hofrath K. Toldt legt eine Arbeit von Herrn Dr. Siegmund v. Schumacher vor, welche den Titel führt: »Zur Biologie des Flimmerepithels«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht sieben in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über die Trimethylpentanolsäure«, von den Herren Karl Michel und Karl Spitzauer.
II. »Condensation von Zimmtaldehyd mit Isobutyraldehyd«, von den Herren K. Michel und K. Spitzauer.
III. »Über Paraldol und zähflüssiges Acetaldol«, von Herrn A. K. Novak.
IV. »Über aromatische Polycarbylamine«, von Herrn Felix Kaufler.
V. »Über die partielle Hydrolyse von Triamidomesitylen«, von Herrn F. Wenzel.
VI. »Notiz über das Cotoin«, von Herrn J. Pollak.
VII. »Über die Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers«, von den Herren J. Pollak und M. Solamonica.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Koch K. R., Relative Schweremessungen, ausgeführt im Auftrage des königl. Ministeriums des Kirchen- und Schulwesens. I. Messungen auf zehn Stationen des Tübinger Meridians. Stuttgart, 1901.

Kohn R., Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. (Vorläufige Mittheilung.) Prag, 1901. 8°.

Über Nitroverbindungen des Anthragallols

(II. Mittheilung)

von

Max Bamberger und **Fritz Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Vor einigen Jahren veröffentlichten wir eine erste Mittheilung[1] über Nitorverbindungen des Anthargallols. Eingetretener Hindernisse halber erlitt die Fortsetzung der Studien über diese Derivate eine längere Unterbrechung, so dass wir erst jetzt in der Lage sind, weiteres darüber zu berichten.[2]

Die fortgesetzten Untersuchungen über Reactionen und Constitution genannter Anthragallolderivate lieferten eine ganze Reihe neuer Körper, deren Zusammensetzung und Aufbau, soweit wir die Verhältnisse klarlegen konnten, Gegenstand dieser Mittheilung sein soll, an deren Spitze zunächst einige Bemerkungen über verbesserte Darstellungsmethoden bereits beschriebener Substanzen gestellt werden mögen.

Die trockene Nitrierung von Anthragallol erfolgt, wie bereits in der I. Abhandlung[3] berichtet wurde, durch etwa 20stündiges Stehenlassen desselben in einem mit dem Dampfe von rother rauchender Salpetersäure erfüllten Raume. Durch längere Einwirkung bilden sich mehr oder weniger orangegelbe Körper,

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), S. 283.

[2] Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte neuerdings die große Liebenswürdigkeit, uns eine beträchtliche Quantität reinen, rufigallolfreien Anthragallols zur Verfügung zu stellen, wofür wir uns erlauben, an dieser Stelle den ergebensten Dank auszusprechen.

[3] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 287.

wahrscheinlich höhere Oxydationsproducte, die zum Theile nicht krystallisierbar sind und nicht als Individuen gefasst werden konnten. Interessant ist nun die Beobachtung, dass die trockene Nitrierung viel besser und ohne die Bildung von Neben- und Oxydationsproducten vonstatten geht bei der Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Salpetersäure. Wir brachten zu diesem Zwecke unter die Nitrierungsglocke ein Gemisch von concentrierter Salpetersäure und concentrierter Schwefelsäure, oder mit concentrierter Schwefelsäure übergossenes, feingepulvertes, wasserfreies Natriumnitrat. Die Reaction zwischen Anthragallol und den Dämpfen der wasserfreien Salpetersäure (bei Zimmertemperatur) bleibt dann bei der Bildung des feurigrothen wasserlöslichen Pseudonitroanthragallols auch bei mehrtägiger Versuchsdauer stehen und diente uns gleichzeitig als Beweis, dass zum Entstehen dieses Productes nitrose Dämpfe (also Stickoxyde) nicht nothwendig sind.

Die Reindarstellung des seinerzeit beschriebenen α-Nitroanthragallols (Reactionsproduct des Pseudonitroanthragallols mit Wasser) gelingt viel rascher und besser, wenn man als Krystallisationsmittel ein Gemisch von Alkohol-Benzol statt Alkohol-Petroleumäther wählt, in der Weise, dass man die heiße, concentrierte alkoholische Lösung des oben genannten Reactionsproductes des Pseudonitroanthragallols mit Wasser mit dem gleichen Volumen heißen Benzols versetzt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren erhält man so das α-Nitroanthragallol in tief dunkelrubinrothen Krystallen (Säulen), welche ein Molecül Krystallbenzol enthalten, das an der Luft sofort abwittert.

1·8652 *g* Substanz verloren beim allmählichen Erhitzen auf 110° 0·3839 *g* Benzol.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2 . C_6H_6$
Krystallbenzol.......	20·59	20·58

Die Elementaranalyse des auf diese Weise hergestellten α-Nitroanthragallols ergab folgende Werte:

I. 0·3958 *g* Substanz gaben 0·8155 *g* Kohlensäure und 0·0843 *g* Wasser.

II. 0·4134 *g* Substanz gaben 17·2 cm^3 Stickstoff bei 22·4° und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2$
	I	II	
C	56·20	—	55·81
H	2·37	—	2·33
N	—	4·63	4·65

Bei der Elementaranalyse genannten Productes konnten wir mehrmals die Beobachtung machen, dass diese Substanz beim Erhitzen sehr leicht Stickoxyde abgibt, deren Auftreten in Form einer braungelben Färbung bis zum Kaliapparate beobachtet werden konnte, wenn die Verbrennung nicht äußerst vorsichtig unter Einschaltung einer Kupfer- oder stark erhitzten Silberspirale geleitet wurde. Es deutet diese Erscheinung, die beim β-Nitroanthragallol nie auftrat, wohl auf einen chemischen Unterschied zwischen beiden Nitroderivaten.

Acetylierung des α-Nitroanthragallols.

Um die Anzahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen, wurde dasselbe acetyliert, theils durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, theils durch Erhitzen mit Acetylchlorid unter Druck auf 100°. Das so erhaltene Product krystallisiert aus einem Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig in kleinen citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 233°.

Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0·3422 *g* Substanz gaben 0·7032 *g* Kohlensäure und 0·0922 *g* Wasser.

II. 0·2981 *g* Substanz gaben 0·6083 *g* Kohlensäure und 0·1026 *g* Wasser.

III. 0·3949 *g* Substanz gaben 12·3 cm^3 Stickstoff bei 23° C. und 750 *mm*.

IV. 0·3564 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 26·2 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·0037295 *g* Acetyl zur Neutralisation brauchte.

V. 0·3628 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 29·2 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·0037295 *g* Acetyl zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{14}H_4O_2NO_2(O.C_2H_3O)_3$
	I	II	III	IV	V	
C	56·04	55·65	—	—	—	56·21
H	2·99	3·82	—	—	—	3·04
N	—	—	3·46	—	—	3·28
C_2H_3O [1]	—	—	—	27·46	30·00	30·21

Weitere Reactionsproducte des Pseudonitroanthragallols.

I. Einwirkung von Alkoholen auf Pseudonitroanthragallol.

Die eigenthümlichen Reactionen dieser Substanz mit Alkohol und Wasser, welche zu dem bereits beschriebenen α- und β-Nitroanthragallol führen, ließen eine Untersuchung über die Einwirkung ähnlich constituierter, hydroxylhaltiger Körper von Interesse erscheinen. Höhere Alkohole, wie Propyl- und Butylalkohol, Glycerin u. dgl. liefern beim Erhitzen mit Pseudonitroanthragallol verschiedene Producte, die nicht näher untersucht wurden. Die Pseudonatur, als deren Kennzeichen wir die Löslichkeit mit violetter Farbe in Wasser, sowie die später noch zu besprechende Farbenreaction mit Pyridin erkannten, geht dabei verloren. In Gegensatz hiezu steht jedoch die Einwirkung von Methylalkohol. Übergießt man den Pseudokörper in der Kälte mit einer zur Lösung eben hinreichenden Menge reinen Methylalkohols und erwärmt dann vorsichtig, so erstarrt die Solution alsbald zu einem hellgelben Kuchen von undeutlich krystallinischem Gefüge, unter dem Mikroskope nicht homogen erscheinend. Diese gelbe Substanz ist in Wasser löslich mit violetter, in Pyridin mit stahlblauer

[1] Die Acetylbestimmungen wurden nach der Methode von Wenzel ausgeführt und bei Analyse V statt mit Schwefelsäure mit Kalilauge verseift.

Farbe, zeigt also Pseudonatur. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit konnten wir sie auch nicht umkrystallisieren oder reinigen.

II. Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Pseudonitroanthragallol.

Eine Spur von Salzsäure vermag, wie bereits in der früheren Abhandlung mitgetheilt wurde, die Löslichkeit des Pseudonitroanthragallols in Wasser zu verhindern. Wir ließen nun concentrierte wässerige Salzsäure auf letzteres einwirken. In der Kälte tritt keine Reaction ein, beim Erhitzen bis zum Kochen verfärbt sich hingegen die rothe Substanz unter Gasentwickelung in Gelb. Dieses gelbe Reactionsproduct scheint nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren in seinem ganzen Aussehen und Verhalten mit dem β-Nitroanthragallol identisch zu sein, welches aus dem Pseudokörper durch Kochen mit wenig absolutem Alkohol in einer Ausbeute von 20% entsteht. Das Product der Salzsäurereaction wird in sehr guter Ausbeute erhalten, krystallisiert ausgezeichnet aus Alkohol in langen, dünnen, goldgelben Nadeln, die beim Erhitzen vor dem Schmelzen verkohlen.

Die Resultate der Elementaranalyse sind nachfolgende:

I. 0·4857 *g* Substanz gaben 1·0179 *g* Kohlensäure und 0·1255 *g* Wasser.

II. 0·3749 *g* Substanz gaben 0·7735 *g* Kohlensäure und 0·1045 *g* Wasser.

III. 0·4196 *g* Substanz lieferten 13·4 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 744 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2$
	I	II	III	
C	57·16	56·27	—	55·81
H	2·87	3·10	—	2·33
N	—	—	3·61	4·65

Der Grund dieser schlechten Übereinstimmung lag, wie sich nach langen Bemühungen, die Substanz analysenrein zu

erhalten, herausstellte, in einem Chlorgehalte derselben, welcher bei Analyse II 2·81% betrug. Trotz sorgfältiger Reinigungsversuche durch fractionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte die verunreinigende chlorhaltige Substanz nicht entfernt werden. Der Chlorgehalt sank schließlich auf 1·8% und blieb dann ziemlich constant. Auch die Acetylproducte waren noch immer stark halogenhaltig.

Versuche, die wir mit Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure anstellten, führten zu ähnlichen Resultaten. Diese beiden Säuren reagieren in concentrierter wässeriger Lösung spontan unter Bildung von stabilen Nitroproducten mit verschiedenem Halogengehalt. Gerade in diesen zwei letzten Fällen konnte das Auftreten von freiem Halogen durch Geruch und Braun-, respective Violettfärbung der Dämpfe beim Erwärmen unzweifelhaft erkannt werden. Demnach müssen bei der Einwirkung wässeriger Halogenwasserstoffsäuren auf Pseudonitroanthragallol erstere theilweise oxydiert werden, und können die durch das so gebildete freie Halogen entstehenden Halogensubstitutionsproducte durch Krystallisation nicht vollständig von dem α-Nitroanthragallol der Hauptreaction getrennt werden. Wir versuchten nun, diese unangenehme Nebenreaction durch Zugabe von molecularem Silber zu verhindern, allein ohne Erfolg.

III. Überführung des Pseudonitroanthragallols in Monochloranthragallol.

Von dem Gedanken ausgehend, das auftretende Halogen durch eine organische Substanz zu binden, ließen wir eine concentrierte Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol auf den Pseudokörper einwirken, indem wir letzteren mit etwa dem gleichen Volumen der alkoholischen Säure im offenen Kolben am Wasserbade erhitzten, bei welcher Operation unter lebhafter Gasentwickelung Lösung erfolgte. Nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze bei genügender Concentration zu einem feinen Krystallbrei von braungelber Farbe. Nach dem Absaugen und Waschen, zuerst mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser, wurde die Substanz mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und aus diesem Lösungsmittel in goldgelben

feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 223° erhalten. Zu unserer großen Überraschung war das Product stark chlorhaltig und stickstoffrei.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte:

I. 0·2162 *g* Substanz gaben 0·4561 *g* Kohlensäure und 0·0776 *g* Wasser.

II. 0·1206 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung nach Schiff[1] 0·0590 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_7O_5Cl$
	I	II	
C	57·53	—	57·9
H	3·95	—	2·4
Cl	—	12·10	12·07

Das fragliche Product ließ sich ohne Schwierigkeiten identificieren mit dem von F. Slama[2] durch Chlorieren von Anthragallol in Gegenwart von Eisessig dargestellten Mononitroanthragallol vom Schmelzpunkte 220°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid stellten wir ferner ein Acetylderivat dar, welches in Aussehen und Schmelzpunkt (186°) mit dem gleichfalls von Slama dargestellten Triacetylchloranthragallol coincidiert.

IV. Einwirkung von Ameisensäure auf Pseudonitroanthragallol.

Erwärmt man (5 *g*) Pseudonitroanthragallol mit einer genügenden Menge (10 cm^3) wasserfreier Ameisensäure, so tritt Lösung unter schwacher Gasentwickelung (darunter geringe Mengen von Stickoxyd) ein, und beim Abkühlen krystallisiert das Ganze zu einer gelbbraunen Masse. Nach dem Absaugen wurde die Substanz in wenig absolutem Alkohol gelöst und das gleiche Volumen heißen Benzols zugegeben. Die ent-

---

[1] Liebig's Annalen, 195 (1879), 293.

[2] Inaugural-Dissertation der Universität Gießen »Über Halogenderivate des Anthragallols« (1899), S. 12.

stehenden Krystalle sind dunkelrothe Prismen mit einem Molecül Krystallbenzol und verwittern an der Luft rasch.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3371 *g* Substanz gaben 0·7677 *g* Kohlensäure und 0·0084 *g* Wasser.

II. 0·3917 *g* Substanz gaben 13·0 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 763 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2$
C	56·12	—	55·81
H	2·39	—	2·33
N	—	4·73	4·65

Die Analyse stimmt auf jene der stabilen Nitroanthrogallole, besonders gut namentlich mit den Werten, welche bei der Elementaranalyse eines nach dem neuen, eingangs erwähnten Krystallisationsverfahren erhaltenen α-Nitroanthragallol (Wasserkörper) mit den Zahlen (C 56·19, H 2·37) sich ergaben. In seinem ganzen Aussehen und Verhalten gleicht das Reactionsproduct mit Ameisensäure vollständig dem α-Nitroanthragallol.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid stellten wir ein Acetylderivat mit dem Schmelzpunkte 232° dar.

V. Pyridinsalz[1] des Pseudonitroanthragallols.

Pseudonitroanthragallol gibt mit Pyridin eine herrliche stahlblaue Lösung. Bei längerem Stehen oder rasch beim Erhitzen geht die Färbung über grün in eine rothbraune über. Die blaue Lösung rührt her von der Gegenwart eines Pseudonitroanthragallol-Pyridinsalzes, welches letztere nach zwei Methoden dargestellt wurde, auf nassem und auf trockenem Wege. Bei ersterer Arbeitsweise löst man Pseudonitroanthragallol in wasser- und alkoholfreiem Aceton, womöglich bei

[1] M. Konowalow hat die Salze der Nitroverbindungen mit stickstoffhaltigen Basen studiert. Zeitschrift für physikalische Chemie, Ref. 36 (1901) 247.

einer Temperatur unter 10°, filtriert rasch von etwaigen ungelösten Spuren ab und versetzt das Filtrat tropfenweise unter Umschütteln mit einer Mischung von Aceton und Pyridin (2 : 1), bis der sich bildende Niederschlag nicht mehr zunimmt. Derselbe besteht aus kleinen indigoblauen Krystalldrusen und wird rasch abgesaugt, zuerst mit Aceton, bis dieses seine anfangs rothe Färbung verliert und farblos wird, dann mit Benzol oder Äther gut gewaschen. Das dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Product stellte ein schön indigblaues Pulver dar, löslich in Wasser und Pyridin mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, indem Pyridin entweicht, und es bleibt ein gelber Körper zurück, der ganz das Aussehen von Nitroanthragallol besitzt.

Lässt man Pseudonitroanthragallol in einem mit trockenem Pyridindampf erfüllten Raume bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so tritt ebenfalls diese Pyridinsalzbildung ein, und zwar betrug hiebei die Gewichtszunahme infolge Pyridinaddition 25·47%.

0·4125 *g* Substanz gaben eine Gewichtszunahme von 0·1050 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnete Gewichtszunahme für ein Molecül Pyridin
Gewichtszunahme der Substanz (addiertes Pyridin)	25·47	24·80

Die theoretische Gewichtszunahme bei Anlagerung eines Molecüls Pyridin an die von uns am Schlusse aufgestellte Molecularformel des Pseudonitroanthragallols würde also 24·8% betragen.

Da ein Umkrystallisieren des Pyridinsalzes infolge Zersetzlichkeit nicht möglich ist, musste das auf nassem Wege hergestellte Rohproduct nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum zur Analyse verwendet werden.

I. 0·3929 *g* Substanz gaben 0·8317 *g* Kohlensäure und 0·1053 *g* Wasser.

II. 0·2958 *g* Substanz gaben 20·2 cm^3 Stickstoff bei 24° und und 748 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_8O_5.HNO_3.C_5H_5N$	$C_{14}H_7O_5NO_2C_5H_5N$
C........	57·73	57·29	60·00
H........	2·98	3·52	3·16
N	7·53	7·10	7·37

Analoge Versuche, zu Ammoniak- und Anilinsalzen des Pseudonitroanthragallols zu gelangen, hatten kein befriedigendes Ergebnis.

Aus der eben beschriebenen Salzbildung muss man folgern, dass sich im Pseudonitroanthragallol eine Hydroxylgruppe befindet, die sich durch besonders saure Eigenschaften auszeichnet, indem sie sogar befähigt ist, Carbonate, wie Baryum-Calcium-, Natrium- und Silbercarbonat, zu zersetzen, wenn man die alkoholische oder wässerige Lösung derselben mit diesen erwärmt. Mehr oder weniger schnell erfolgt jedoch die Zersetzung des Productes, so dass richtig constituierte Metallsalze unter Erhaltung der Pseudonitrogruppe nicht zu erreichen waren. Wir versuchten nun, diese saure Hydroxylgruppe durch Acetylierung zu fixieren, in der Hoffnung, die Zersetzlichkeit der Substanz wenn möglich dadurch zu verringern.

VI. Reactionsproduct des Pseudonitroanthragallols mit Acetylchlorid.

Der Pseudokörper wurde in kleinen Mengen (1—2 *g*) mit der mindestens fünffachen Menge frisch destillierten Acetylchlorids in ein Einschmelzrohr eingeschlossen und, in ein Tuch eingewickelt, in siedendes Wasser getaucht. Nach etwa 15 bis 30 Minuten nimmt man das Rohr heraus, lässt gut abkühlen und öffnet es vorsichtig. Das Reactionsproduct findet sich in mehr oder weniger großen Krystallen, je nach der Menge des Acetylchlorides, ausgeschieden, welche eine schöne rothe Farbe besitzen und einen schwachen bläulichen Flächenschimmer aufweisen. Dieses Product zeigt Pseudocharakter, indem es sich, zwar langsam, in Wasser mit dem violetten Tone des Pseudonitroanthragallols löst und wie dieses die blaue Pyridinreaction gibt. Es ist schwer löslich in den gewöhnlichen

Solventien mit gelber Farbe und erleidet in ihnen, soferne sie hydroxylhaltig sind, bald Zersetzung. Aus Chloroform ist das Product bei Anwendung großer Vorsicht umzukrystallisieren, eine theilweise Zersetzung jedoch auch hier nicht zu umgehen, so dass eine Reinigung ebenso wie beim Pseudonitroanthragallol nicht erreicht werden kann. Nachdem dieses neue Derivat einen beträchtlichen Chlorgehalt aufweist, war unsere anfängliche Hoffnung, die saure Hydroxylgruppe des Ausgangsmateriales durch einfache Acetylierung fixiert zu haben, zunichte gemacht.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·3488 *g* Substanz gaben 0·6582 *g* Kohlensäure und 0·0688 *g* Wasser.

II. 0·4371 *g* Substanz gaben 14·5 cm^3 Stickstoff bei 22·2° und 751 *mm*.

III. 0·3198 *g* Substanz gaben 0·1334 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_8NCl$
C	51·47	50·59
H	2·19	2·64
N	3·70	3·69
Cl	10·33	9·35

Eine sichere Formel für dieses Product kann vorderhand nicht aufgestellt werden. Sehr interessant ist, dass dasselbe in feingepulvertem Zustande beim Erhitzen von etwa 110° an sich braun färbt und dabei Acetylchlorid abgibt.

Ein quantitativer Versuch, durchgeführt, indem wir das entweichende Acetylchlorid im Kohlensäurestrome in alkoholische Silbernitratlösung leiteten, ergab:

0·6386 *g* Substanz gaben 0·2152 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·1177 *g* Acetylchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein aus $C_{16}H_{10}O_8NCl$ abgegebenes Molecül Acetylchlorid
Abgegebenes Acetylchlorid	18·43	20·68

In unserer ersten Mittheilung hatten wir für das Pseudonitroanthragallol die Formel

```
        HC     CO    C.OH
      //  \  /   \  /  \\
  HC        C      C     C.OH
  |         ||     ||    |
  HC        C      C     CO
      \\  /  \   /  \  /
        CH     CO    C
                     ||  OH
                     N <
                         O
```

nur aus Analogiegründen mit ähnlichen in der Literatur verzeichneten Pseudonitroverbindungen aufgestellt. Sie erklärt aber keineswegs die Gewichtszunahme von 24·4% bei der trockenen Nitrierung, welche den Eintritt des gesammten Salpetersäuremoleculs (mit 24·61%) erfordert. Mit Rücksicht auf eine Anzahl der erhaltenen Resultate glauben wir nunmehr folgende Constitutionsformel als wahrscheinlich aufstellen zu können:

```
        CH     CO    C.OH
      //  \  /   \  /  \\
  HC                     C.OH
  |         ||     ||    |
  HC                     C.OH
      \\  /  \   /  \  //
        CH     CO    C
                     |   H
                     N < OH
                    / \
                   O—→O
```

Das eintretende Salpetersäuremolecül erhöht die Wertigkeit seines Stickstoffes von 3 auf 5, so dass einerseits Angliederung an den Kernkohlenstoff erfolgen kann, anderseits der zu substituierende Wasserstoff an Stelle (4) vom Stickstoff gebunden wird. Dadurch ist die 24·4procentige Gewichtszunahme bei trockener Nitrierung erklärt.

Durch Abspaltung der Elemente des Wassers von den am Stickstoffe hängenden Gruppen H und OH entstehen die stabilen Nitrokörper α und β. Welches der Unterschied zwischen beiden ist, können wir bis jetzt noch nicht angeben. Genannte

Reaction findet statt bei der Einwirkung von Alkohol oder Wasser auf Pseudonitroanthragallol.[1]

Als Nebenreaction bei der Bildung von α-Nitroanthragallol (mit 80% Ausbeute) und des β-Derivates (mit 20% Ausbeute) tritt wahrscheinlich die Abspaltung des ganzen Salpetersäuremoleküls ein, welches bei der Reactionstemperatur das übrigbleibende Anthragallol zerstört, respective beim β-Nitroproducte auch den vorhandenen Äthylalkohol angreift, so dass die Gasentwickelung bei der Bildung dieser Körper (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff, respective bei der β-Verbindung: Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Äthylnitrit) erklärt wird.

Beim Einwirken von concentrierter wässeriger Salzsäure auf das Pseudonitroanthragallol findet in gleicher Weise eine derartige Salpetersäureabspaltung in geringerem Grade statt. Das durch die nunmehr erfolgende Oxydation des Halogenwasserstoffes in Freiheit gesetzte Halogen wirkt substituierend und erzeugt die halogenhaltige Verunreinigung, die sich durch Krystallisation von dem Hauptproducte, dem stabilen Nitroanthragallol, nicht mehr entfernen lässt. In Gegenwart von alkoholischer Salzsäure erfolgt die Salpetersäurbeaspaltung als Hauptreaction, so dass wir auch thatsächlich im Endproducte nur das Halogensubstitutionsproduct, nämlich Monochloranthragallol vorfinden. Es scheint also Alkohol die Nitratspaltung sehr zu beschleunigen.

Die Reaction des Pseudonitroanthragallols mit Ameisensäure erfolgt zweifellos in derselben Weise wie mit Wasser. Vielleicht liegt der Unterschied zwischen dem α- und β-Nitrokörper in der Wasserabspaltung, so zwar, dass das α-Product als Isonitrokörper aufgefasst werden kann, dessen Formel die folgende wäre:[2]

---

[1] α- und β-Nitroanthragallol lassen sich durch die Dämpfe von wasserfreier Salpetersäure in das Pseudonitroanthragallol überführen. Die Gewichtszunahme entspricht ungefähr der Aufnahme eines Molecüles Wasser und ist bei dieser Umwandlung das Auftreten von Stickoxyden zu beobachten.

[2] Wir versuchten die von A. Hantzsch und O. W. Schultze (Ber., 29 [1896], 2254) zur Diagnose isomerer Nitroverbindungen verwendete Eisenchloridreaction von Claisen und W. Wislicenus auf unsere Nitrokörper anzuwenden und fanden, dass eine Lösung von Pseudonitroanthragallol seine Farbe von Violett in Gelb, α- und β-Nitroanthragallol von Gelbgrün in



```
        CH   CO   C.OH
       //\ C /\ C /\\
   HC /    |     ||    \\ C.OH
      |    |     ||     |
   HC \\   |     ||     | C = O
        \/ C \/ C \/
          CO     C
                 | >O
                 N—OH
```

Das Vorhandensein einer besonders zur sauren Reaction befähigten Hydroxylgruppe ist ebenfalls leicht aus der Formel für das Pseudonitroanthragallol zu erkennen, da das am Stickstoff hängende Hydroxyl jedenfalls, seiner Abstammung nach als salzbildende Gruppe in der Salpetersäure, entschieden sauren Charakter beibehält.

Für die Reaction des Pseudokörpers mit Methylalkohol, welche merkwürdigerweise nicht zu einem stabilen, sondern auch zu einem Pseudoderivat führt, können wir mangels an Analysen keine Formel aufstellen.

Desgleichen sind wir noch im unklaren über die Constitution des Pseudoacetylchloridderivates.

Die Mehrzahl der von uns ausgeführten Reactionen lässt sich nun mit der angenommenen Formel für das Pseudonitroanthragallol befriedigend erklären. Wir wollen nun in einer weiteren Mittheilung die Versuche beschreiben, welche darauf hinausgiengen, zu untersuchen, ob gänzliche oder theilweise Substitution der Hydroxylgruppen des Anthragallols, beziehungsweise eine Veresterung derselben von Einfluss ist auf die Möglichkeit der Anlagerung des Salpetersäuremolecüls unter Erhöhung der Wertigkeit des Stickstoffes.

In Kürze zusammengefasst, hat sich aus dieser Arbeit Folgendes ergeben:

Schmutziggrün verwandelte, dass also Einwirkung bei allen drei Producten zu verzeichnen ist. Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf unsere Nitrokörper werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

Die Säurechloridreaction (Acetylchlorid) von Hantzsch (Ber., 32 [1899], 586) zum Nachweise tautomerer Gruppen zu verwenden, stößt bei den Nitroanthragallolen auf Schwierigkeiten wegen der Anwesenheit der Hydroxylgruppen, doch soll diese Reaction noch weiter studiert werden.



α-Nitroanthragallol, dessen Reindarstellung gelungen ist, gibt bei der Acetylierung ein Acetylproduct, das die Zusammensetzung $C_{14}H_4O_2NO_2(O.C_2H_3O)_3$ besitzt.

Weiters wurden nachstehende Reactionen des Pseudonitroanthragallols näher studiert:

I. Durch Einwirkung von Methylalkohol wird ein Derivat von Pseudonatur isoliert.

II. Wässerige Salzsäure wandelt dasselbe in β-Nitroanthragallol $C_{14}H_7O_5NO_2$ um.

III. Alkoholische Salzsäure liefert Monochloranthragallol $C_{14}H_7O_5Cl$.

IV. Ameisensäure hat dieselbe Wirkung wie Wasser, und wird hiebei α-Nitroanthragallol $C_{14}H_7O_5NO_2$ gebildet.

V. Pseudonitroanthragallol gibt mit Pyridin ein Salz $C_{14}H_8O_5.HNO_3.C_5H_5N$.

VI. Dem Reactionsproducte mit Acetylchlorid wird vorläufig die Formel $C_{16}H_{10}O_8NCl$ gegeben.

Über Nitroverbindungen des Anthragallols

(III. Mittheilung)

von

Max Bamberger und **Fritz Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Nach der von uns in der vorstehenden II. Mittheilung aufgestellten Constitutionsformel des Pseudonitroanthragallols werden die drei Hydroxylgruppen durch den Eintritt des Salpetersäuremolecüls in keiner Weise tangiert, so dass die Möglichkeit offen liegt, auch bei Derivaten des Anthragallols mit ganz oder theilweise substituierten Hydroxylgruppen einen ähnlichen Pseudonitrokörper zu erhalten. Zunächst wurde ein Anthragallolamid in dieser Hinsicht untersucht. Nach Georgievics[1] tritt beim Kochen von Anthragallol mit einem großen Überschusse von starkem Ammoniak Ersatz der an Stelle α befindlichen Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ein. Das Anthragallolamid ist in den gewöhnlichen Solventien sehr schwer, ziemlich leicht aber in kochendem Pyridin löslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0·3096 *g* Substanz gaben 0·7459 *g* Kohlensäure und 0·0961 *g* Wasser.

II. 0·4483 *g* Substanz gaben 24.2 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm*.

[1] Monatshefte für Chemie, VI (1885), S. 754.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$
C........	65·71	65·88
H........	3·45	3·53
N	6·01	5·49

Nitrierung von Anthragallolamid.

Zur Nitrierung wurden 14 *g* Anthragallolamid in mit Eis und Kochsalz gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei Lösung erfolgt. Man erwärmt dann sehr vorsichtig auf etwa 30° bis zur beginnenden Gasentwickelung und kühlt sodann wieder rasch ab, wobei sich feine orangegelbe Nadeln abscheiden, welche abgesaugt und zuerst mit etwas Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen werden. Mitunter tritt die Ausscheidung des Nitroproductes aus der Lösung in Salpetersäure ohne Erwärmung auf Zusatz eines Tropfens Wasser ein. Das Nitroproduct wurde dann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert und scheidet sich aus diesem in prächtigen, orangegelben Nadeln aus, die in den gewöhnlichen Solventien ziemlich schwer löslich sind. Die Lösung in Kalilauge und Ammoniak ist schön roth, beim Erwärmen desselben scheint aber eine Zersetzung einzutreten, die durch eine schwache Gasentwickelung und geringe Verfärbung sich kennzeichnet. Erhitzt man den Körper für sich ganz langsam, so tritt bei etwa 180° plötzlich eine explosionsartige Verpuffung ein unter Ausstoßung einer schwarzen Rauchwolke. Ein derartiges, gewiss anormales Verhalten lässt sich durch die erwartete Constitution des Körpers nicht begründen, und thatsächlich geben die Elementaranalysen abweichende Werte. Die Verbrennung wurde im offenen Rohre vorgenommen, wobei die Substanz mit einer längeren Schichte feinen Kupferoxyds gemischt war, und hiebei nachfolgende Werte erhalten:

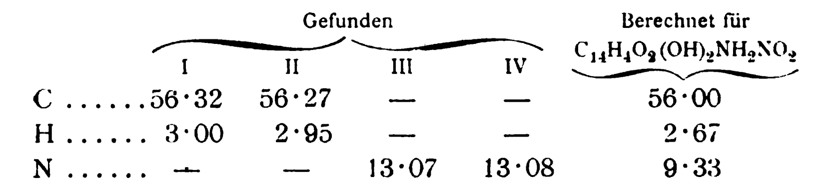
I. 0·3178 *g* Substanz gaben 0·6563 *g* Kohlensäure und 0·0858 *g* Wasser.

II. 0·2147 *g* Substanz gaben 0·4430 *g* Kohlensäure und 0·569 *g* Wasser.

III. 0·3700 *g* Substanz gaben 41·5 cm^3 Stickstoff bei 16·2° und 762 *mm*.

IV. 0·2097 *g* Substanz gaben 23·5 cm^3 Stickstoff bei 14·6° und 757·5 *mm*.

In 100 Theilen:



	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_4O_2(OH)_2NH_2NO_2$
	I	II	III	IV	
C	56·32	56·27	—	—	56·00
H	3·00	2·95	—	—	2·67
N	—	—	13·07	13·08	9·33

Da sich gegen die Reinheit der Substanz nichts einwenden lässt und auch die Analyse derselben mit aller Vorsicht ausgeführt wurde, sind wir wohl wegen der Nichtübereinstimmung im Stickstoffgehalte berechtigt, anzunehmen, dass das Product nicht das erwartete Nitroanthragallolamid ist, und möge die endgiltige Aufstellung der Formel[1] einem späteren Zeitpunkte vorbehalten werden.

Wir versuchten auch durch Diazotierung die Amidogruppe gegen Wasserstoff auszutauschen und lösten zu diesem Behufe Anthragallolamid in concentrierter Schwefelsäure und verdünnten dann stark mit absolutem Alkohol. In diese Lösung wurde allmählich gepulvertes Kaliumnitrit eingetragen, bis eine Probe, in Wasser gegossen, hellgelbe Flocken fallen lässt. Nach dem Umkrystallisieren dieser Substanz aus Eisessig wurde dieselbe der Elementaranalyse unterworfen, deren Resultate mit den berechneten nicht sonderlich übereinstimmen.

Bereits in einer früheren Mittheilung[2] beschrieben wir die Darstellung eines Nitrotribenzoylanthragallols durch Nitrieren von Tribenzoylanthragallol mit rauchender Salpetersäure in mäßiger Wärme. Als nebensächlich blieb unerwähnt, dass gegen Ende des Auswaschens der überschüssigen Salpeter-

[1] Die empirische Formel, die sich aus obigen Analysenresultaten rechnen lässt, lautet $C_{5\cdot04}$, $H_{3\cdot22}$, $N_1O_{1\cdot86}$ oder ein Vielfaches davon. Der Kohlenstoffzahl des Anthragallols würde am nächsten $C_{15}H_9O_6N_3$ kommen, doch lässt sich die Zunahme der Kohlenstoffatome um eines nicht erklären.

[2] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), S. 283.



säure mit Wasser das Filtrat eine violette Färbung annimmt, die bald wieder verschwindet. Es kann dies in zwei Richtungen erklärt werden. Entweder findet eine geringfügige Verseifung des Benzoylanthragallols durch die Salpetersäure statt und sodann eine Pseudonitrierung des auf diese Weise gebildeten freien Anthragallols, was in Hinsicht auf die verhältnismäßig hohe Temperatur von 30 bis 40° nicht sehr wahrscheinlich ist, oder es erfolgt eine spurenweise Anlagerung des Salpetersäuremoleculs an das Tribenzoylanthragallol unter Bildung eines Pseudonitrotribenzoylanthragallols, dessen voraussichtliche Löslichkeit in Wasser die violette Färbung beim Auswaschen erklärt. Ein Versuch, das Tribenzoylanthragallol einer trockenen Nitrierung zu unterziehen, hatte keinen Erfolg. Wohl aber gelang es in einem Falle, mit Triacetylanthragallol durch trockene Nitrierung (bei dem nassen Verfahren tritt rasch Verseifung ein) eine hochrothe Substanz zu erhalten, welche beim Lösen in Wasser und mit Pyridin die beschriebenen Pseudofärbungen gab. Ein quantitativer Versuch soll zeigen, ob bei dieser Nitrierung Verseifung erfolgt oder nicht.

Dimethyläther des Anthragallols.

Da die Möglichkeit einer Verseifung bei Einwirkung von Salpetersäure oder deren Dämpfen auf Alkyläther ziemlich gering ist, versuchten wir nunmehr den Trimethyläther des Anthragallols darzustellen und selben zu nitrieren. In der Literatur finden sich, soweit sie uns zugänglich und bekannt war, zwei Dimethyläther α und β, welche von Perkin und Hummel[1] aus der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* isoliert wurden und die Schmelzpunkte α (209°) und β (225 bis 227°) zeigen, während ein drittes Isomere[2] γ bei 212 bis 213° schmilzt.

Wir versuchten nun, Anthragallol mit dem modernsten Hilfsmittel, dem Dimethylsulfat, nach der Methode von F. Ullmann und P. Wenner[3] zu methylieren, indem die Lösung von Anthragallol in der berechneten Menge verdünnter Kali-

[1] Journal of chem soc., 63, 1168.
[2] L. c., 67, 824.
[3] Ber., 33 (1900), S. 2476.

lauge mit in geringem Überschusse vorhandenem Dimethylsulfat geschüttelt wurde. Bald tritt, eventuell nach schwachem Erwärmen, die Abscheidung eines hellbraunen Körpers ein, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch Krystallisation konnten wir daraus zwei Substanzen isolieren, deren eine aus Alkohol in prachtvollen, langen, feinen Nadeln von gelbgrünlicher Farbe krystallisiert und einen Schmelzpunkt von 160° besitzt. Sie löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, besitzt demnach mindestens noch eine nicht methylierte Hydroxylgruppe.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2852 *g* Substanz gaben 0·7017 *g* Kohlensäure und 0·1416 *g* Wasser.

II. 0·3106 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4977 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_5O_2.OH(OCH_3)_2$
	I	II	
C	67·10	—	67·61
H	5·52	—	4·22
CH_3	—	10·23	10·56

Den Analysen nach liegt somit in der fraglichen Substanz ein Dimethyläther des Anthragallols vor. Bemerkenswert ist, dass der Schmelzpunkt unseres Dimethyläthers mit keinem der von Perkin und Hummel dargestellten drei Isomeren übereinstimmt.

Gegenwärtig sind wir bemüht, auch die dritte Hydroxylgruppe zu methylieren oder zu acetylieren, um die so entstehenden Anthragallolderivate mit geschützten Hydroxylgruppen dem Studium der Nitrierung auf nassem und trockenem Wege zu unterwerfen, worüber in einem späteren Zeitpunkte berichtet werden wird.

Über Einwirkungen von Hydroperoxyd

von

Arnold Nabl.

Mittheilung aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung,[1] die sich mit der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat beschäftigte, und in welcher von mir eine basisch reagierende Verbindung besprochen wurde. In kurzer Zeit sah ich mich jedoch veranlasst, diese Mittheilung dahin zu berichtigen,[2] dass die basisch reagierende Verbindung Natronhydrat war, und die Reaction vielmehr nach:

$$2Na_2S_2O_3+(OH)_2 = 2NaOH+Na_2S_4O_6$$

verläuft. Allerdings gilt dies nur für den Fall, dass das beim allmählichen Versetzen mit Peroxyd entstehende Alkali immer gleich neutralisiert wird. Neutralisiert man mit Säuren von bestimmtem Gehalte, so kann man sich davon überzeugen, dass die Menge der entstehenden Lauge der angeführten Gleichung annähernd entspricht. Schwefelsäure ist bei vorsichtiger Operation nur in Spuren nachweisbar.

Ausgehend vom Bariumthiosulfat, gelang es mir auch, durch Neutralisation mit Schwefelsäure Bariumtetrathionat zu erhalten und mich von dessen Reinheit durch Analysen zu überzeugen. Neutralisiert man bei Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat, im Verhältnisse 1:2, das sich

[1] B., 33, S. 3093.
[2] B., 33, S. 3554.

bildende Alkali nicht, so verläuft die Reaction ganz anders. Es bleiben dann, wie ich analytisch festgestellt, 75% des angewandten Thiosulfates unverändert; ferner bildet sich Natriumsulfat, Tetrathionat und Dithionat, und die Resultate der Analyse lassen sich in folgende Gleichung einkleiden:

$$16 Na_2S_2O_3 + 8(OH)_2 = 12 Na_2S_2O_3 + 2 Na_2SO_4 + Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6 + 8 H_2O.$$

Der hier festgehaltene Verlauf der Reaction gilt jedoch nur dann, wenn das Thiosulfat im Überschusse zugegen ist und wenn man nicht erwärmt; aus diesem Grunde wurde die Gleichung auch nicht gekürzt. Da auch hier Natriumtetrathionat als Reactionsproduct auftritt, scheint es außer aller Frage, dass zuerst zwei Molekeln Natriumthiosulfat mit einer Molekel Peroxyd unter Bildung von Natriumtetrathionat und Natronhydrat reagieren; nachdem aber gemäß der angeführten Gleichung im ganzen vier Molekeln Thiosulfat mit acht Peroxyd in Reaction treten, so sollte die Reaction weiter nach:

$$2 Na_2S_2O_3 + 7(OH)_2 = 2 Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6 H_2O$$

verlaufen, wobei das vorher gebildete Natronhydrat durch die Dithionsäure neutralisiert wird. Analysen bestätigten, dass in dem eben angeführten Molecularverhältnisse das Thiosulfat gänzlich verschwindet, und es konnte auch festgestellt werden, dass annähernd gleichviel Schwefel als Natriumsulfat und Dithionsäure zugegen ist.

Eliasberg,[1] der für die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat die Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4(OH)_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3 H_2O$$

angab, hat wohl stets mit überschüssigem Peroxyd gearbeitet und daher übersehen, dass die Reaction in zwei Phasen nach:

$$2 Na_2S_2O_3 + 7(OH)_2 = 2 Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6 H_2O$$
$$H_2S_2O_6 + (OH)_2 = 2 H_2SO_4$$

verlaufen dürfte.

[1] B., 33, S. 3093.

In Anbetracht der Analogie, welche in der besprochenen Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat unter Neutralisation mit Säuren, mit der Einwirkung von Jod auf Thiosulfat besteht, und mit Berücksichtigung der Arbeit von Sokolow und Malcewsky,[1] die fanden, dass saures Natriumsulfit durch verdünnte Jodlösung in Dithionsäure übergeführt wird, wandte ich mich nun dem Bariumsulfit zu und suchte die Frage zu beantworten, ob man nicht auch dieses durch Behandeln mit berechneten Mengen Peroxyd und unter Neutralisation mit Schwefelsäure zum Ausgangsmaterial für die Darstellung von Bariumdithionat wählen könnte. Es gelang auch, durch sehr geringe Mengen Peroxyd bei großem Überschusse von Bariumsulfit stets geringe Mengen von Dithionat zu erhalten, die nach einer Anzahl von Operationen zur Ausführung der Analyse genügten. Die Ausbeuten sind hier sehr geringe, da die Reactionen

$$2H_2SO_3 + (OH)_2 = 2H_2O + H_2S_2O_6$$

und

$$H_2S_2O_6 + (OH)_2 = 2H_2SO_4$$

fast zu gleicher Zeit verlaufen.

Da ich aus der Einwirkung des Hydroperoxydes auf Natriumthiosulfat und -Sulfit Schlüsse auf die Wirkungsweise desselben ziehen wollte, musste ich mir Gewissheit verschaffen, ob die hier stattgehabten Reactionen nicht etwa von der Constitution der Salze selbst abhängig sind. Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, dass neben anderen Reactionen der Thiosulfate und -Sulfite, die bimolecular verlaufen könnten, die Zersetzung des Natriumthiosulfates durch Säuren nicht gegen das doppelte Moleculargewicht des genannten Salzes sprechen würde. Vortmann,[2] der neben Vaubel über die Zersetzung von Natriumthiosulfat durch Säuren gearbeitet hat, findet, dass Tetrathionsäure hauptsächlich dann entsteht, wenn im Reactionssystem ein reductionsfähiges Oxyd zugegen ist. Die Gleichung, welche Vortmann angibt, bringt diese Erscheinung nicht zum Ausdrucke. Wohl aber lässt sich die Bildung von

[1] B., 14, S. 2058.
[2] B., 22, S. 2309.

Tetrathionsäure leicht erklären, wenn wir zwei Molekeln Natriumthiosulfat in Rechnung ziehen. Dieselben reagieren dann mit zwei Molekeln Salzsäure so, dass Natriumtetrathionat, Natriumchlorid und Wasserstoff entsteht. Ist nun ein reductionsfähiges Oxyd vorhanden, so werden die zwei nascierenden Wasserstoffatome zur Reduction desselben verbraucht, während sie in Abwesenheit eines solchen Oxydes unter Bildung von Thioschwefelsäure auf das Natriumtetrathionat zurückwirken, worauf die freie Säure zerfällt. Schematisch verliefe die Gleichung nach:

$$2Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + Na_2S_4O_6 + H_2$$
$$Cu_2O_2 + H_2 = Cu_2O + H_2O.$$

Da es mir bisher nicht gelang, einen Dialkylester der Thioschwefelsäure herzustellen und diesen zur Moleculargewichtsbestimmung zu verwenden, wandte ich mich den Salzen der genannten Säure zu, um durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung Sicherheit bezüglich des Moleculargewichtes zu erhalten. Es handelt sich hier um sehr genaue Messungen; denn wenn wir uns das Molecül des Natriumthiosulfates vergegenwärtigen und annehmen, dass dasselbe vollständig dissociiert sei, so muss für das Moleculargewicht der Wert $\frac{158}{3} = 52\cdot66$ gefunden werden, bei doppeltem Moleculargewichte jedoch der Wert $\frac{316}{5} = 63\cdot2$. Die einzigen Messungen, die mir bezüglich des Natriumthiosulfates zur Verfügung standen, stammen von Raoult.[1] Derselbe findet für 1 *g* $Na_2S_2O_3$ in 100 cm^3 Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·252°. Dies entspräche einem Moleculargewichte von 47·3. Dieser Wert ist aber um 5·3 von der Theorie für das einfache Moleculargewicht entfernt, und da ich annahm, dass ein solcher Fehler auch positiv sein könnte, ein Moleculargewicht dann aber von 57·9 resultieren würde, das gerade das Mittel der beiden Werte der einfachen und doppelten Formel darstellt, sah ich ein, dass man mit Thermometerablesung kaum genügend genaue Werte erhalten dürfte und kam auf die Idee, ob man solche Gefrierpunktsbestimmungen auf thermoelektrischem

[1] C. r., 98, S. 510.

Wege nicht genauer und sicherer bestimmen könnte. Ich theilte diesen Plan Herrn Privatdocenten A. Lampa mit, der eine Versuchsanordnung vorschlug, welche auf der Grundidee beruht, die Temperaturdifferenz der Gefrierpunkte der Lösung und des Lösungsmittels zu messen. Das Thermoelement wurde aus Kupfer und Constantan verfertigt. Durch genaue Aichung wurde festgestellt, dass 1° C. Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen einen Ausschlag von 30 Theilstrichen des Galvanometers hervorruft. Zehnteltheilstriche konnten noch gut geschätzt werden.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung wird nun folgendermaßen ausgeführt: Die eine Löthstelle des Thermoelementes kommt in das Lösungsmittel, das sich in einer Eprouvette befindet, die andere Löthstelle in die ebenso bewahrte Salzlösung. Beide kommen in dieselbe Kältemischung. Kühlt man nun beide gleichmäßig ab, so kann das Galvanometer keinen Ausschlag geben, sobald jedoch das Lösungsmittel zu gefrieren beginnt, sinkt die Temperatur der Salzlösung unter die des Lösungsmittels und die Nadel des Galvanometers beginnt zu wandern. Die Lösung unterkühlt sich, und sowie sie zu gefrieren beginnt, schnellt das Galvanometer zurück und erreicht bald einen constanten Stand, den es ziemlich lange beibehält. Die Ablesung dieses Standes zeigt direct die Temperaturerniedrigung an. Die von Dr. A. Lampa und mir ausgeführten Messungen zeigen, dass die Bestimmungen auf diesem Wege großer Exactheit fähig sind. Betreffs der Details der Methode verweise ich auf die später erfolgende Publication von Dr. A. Lampa, welcher noch mit der weiteren Ausarbeitung der Methode beschäftigt ist.

Was die Messungen selbst anlangt, so ergaben 1·4392 *g* $Na_2S_2O_3$ (ohne Krystallwasser) eine Erniedrigung von 0·512°;[1] dies entspricht ($E = 18·7$) einem Moleculargewichte von 52·50 gegen 52·66 der Theorie für $\dot{Na}\dot{Na}S_2O_3''$;

und 1·3172 *g* Na_2SO_3, gelöst in 100 cm^3 Wasser, zeigten eine Erniedrigung von 0·537°; dies entspricht einem Moleculargewichte von 45·8° gegen 42 der Theorie für $\dot{Na}\dot{Na}SO_3''$.

[1] Diese Angaben sind das Mittel mehrerer Messungen.



Dass dieses Resultat etwas zu hoch gefunden wurde, hat seinen Grund darin, dass die Dissociation keine vollständige war. Im übrigen nähert sich auch diese Bestimmung mehr dem einfachen Moleculargewichte und es erübrigt mir nichts anderes, als auf die eigenthümlichen bimolecularen Reactionen von Thiosulfaten und Sulfiten mit Hydroperoxyd hinzuweisen, um in Zukunft diese Reactionen zu verallgemeinern; und dazu musste ich mir eben präcise die Frage beantworten, ob nicht in diesen beiden Fällen Factoren mitspielen, die bei anderen Salzen ausgeschlossen erscheinen, und die die Übertragung der hier stattgehabten Wirkungsweise des Hydroperoxydes nicht gestattet hätten.

Wir haben gesehen, dass in beiden Fällen das Peroxyd als Bihydroxyd reagierte, als welches es auch die Betrachtungen von Baeyer und Villinger,[1] welche anlässlich einer Arbeit über das Äthylperoxyd erfolgten, erscheinen lassen, im Gegensatze zu der Ansicht Brühl's,[2] der keine Hydroxyle in demselben annimmt.

Das Hydroperoxyd hat in den beiden hier untersuchten Fällen so reagiert wie Jodionen, also wie $(OH)'$, und wird wie moleculares Jod als J_2, bei Abwesenheit von Metallen und positiven Radicalen als $(OH)_2$ aufzufassen sein.

Zu Beginn einer Reaction beschränkt sich das Hydroperoxyd darauf, seine beiden Hydroxyle an ein Metall anzulagern; erst wenn das System alkalisch ist, beginnt die Oxydation über die Hydroxyde weg. Bringen wir in eine Peroxydlösung Körper wie C, Ag, Hg, Au oder Pt, so lagert das Peroxyd seine Hydroxyle an dieselben an; doch müssen diese, ihrer unhaltbaren Position wegen, zerfallen, da diese Elemente keine bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren oder Hydroxyde mit sauren Eigenschaften bilden. Dieser Vorgang wiederholt sich, da diese Körper selbst nicht verändert werden, so lange, bis sich alle Hydroxyle im Ionenzustande zersetzt haben.

Ist eines dieser Elemente als Oxyd zugegen, so wird dasselbe reduciert. Die Hydroxyle verdrängen den Sauerstoff,

[1] B., 33, S. 3387.

[2] B., 28., S. 2847, 2866.

um selbst, wie eben dargethan, ihrer unhaltbaren Position wegen zu zerfallen. Die erst jüngst von Baeyer und Villinger[1] publicierte grundlegende Arbeit, die sich mit der Einwirkung von Peroxyd auf Silberoxyd beschäftigt, bestätigt die Thénard-sche Theorie, dass bei genügendem Überschusse von Peroxyd, wenn keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, alles Silberoxyd zu metallischem Silber reduciert wird, und es trägt die hier entwickelte Theorie diesem Satze vollauf Rechnung:

$$2\,\overset{+\;-}{Ag_2O} + 2\begin{matrix}(OH)^-\\(OH)^-\end{matrix} = 2\begin{matrix}\overset{+}{Ag}\,(OH)^-\\\overset{+}{Ag}\,(OH)^-\end{matrix} + O_2\nearrow$$

$$2\left\{\begin{matrix}Ag\,(OH)\\Ag\,(OH)\end{matrix}\right. = 4Ag + 2H_2O + O_2\nearrow$$

Ähnlich wie beim Thiosulfat, würde Peroxyd auf concentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Peroxydschwefelsäure reagieren, indem dieselbe dann wie als primäres Product bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, durch Hydrolyse bei Berührung mit concentrierter Schwefelsäure in Caro'scher Säure und Schwefelsäure zerfällt.[2]

$$S\begin{matrix}\swarrow O\\ = O\\ - OH\\ \searrow OH\end{matrix}\quad\begin{matrix}O\searrow\\O =\\HO -\\HO\swarrow\end{matrix}S + \begin{matrix}(OH)'\\(OH)'\end{matrix} = S\begin{matrix}\swarrow O\\ = O\\ - O\\ \searrow OH\end{matrix}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{matrix}O\searrow\\O =\\O -\\HO\swarrow\end{matrix}S + 2HOH$$

und $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$.

Auch die Katalyse von Hydroperoxyd mit Kaliumbichromat möchte ich hier erwähnt haben.

Wenn wir Peroxyd auf Kaliumbichromat einwirken lassen, so färbt sich die schön orangefarbene Lösung dunkel, und es beginnt alsbald Sauerstoffentwickelung. Es dürfte nun auch hier Kalihydrat entstehen und, wie beim Thiosulfat Tetrathionat, hier überchromsaures Kalium. Dieses überchromsaure Kalium wirkt jedoch unter Rückbildung von Bichromat auf das Alkali zurück, es bildet sich Wasser, und Sauerstoff entweicht. Dieser

[1] B., 34, S. 745.

[2] Baeyer und Villinger, B., 34, S. 750.

Vorgang spielt sich so lange ab, bis alles Peroxyd aufgebraucht ist.

$$2K_2Cr_2O_7+(OH)_2 = 2KOH+K_2Cr_4O_{14}$$
$$K_2Cr_4O_{14}+2KOH = 2K_2Cr_2O_7+H_2O+O.$$

Falls aber diese Reaction in dem hier gezeichneten Sinne verläuft, müssen wir auch der freien Überchromsäure eine andere Zusammensetzung zuschreiben, und dieselbe müsste nach:

$$2KOH+K_2Cr_4O_{14}+2H_2SO_4 = 2K_2SO_4+H_2Cr_4O_{14}+2H_2O$$
$$H_2Cr_4O_{14} = H_2O+Cr_4O_{13}$$

die Formel Cr_4O_{13} besitzen, und in der That würde auch gegen diese Annahme keine Beobachtung sprechen.

Der Endzweck dieser Untersuchungen über die Einwirkungen des Hydroperoxydes gestattet nicht, dieselben in ihrer Ausführlichkeit zu publicieren, und so musste ich mich denn beschränken, meine Beobachtungen und Betrachtungen möglichst gedrängt wiederzugeben, kann es jedoch hier nicht unterlassen, Herrn Prof. E. Lippmann, der mir während der Ausführung dieser Arbeit mit bestem Rathe zur Seite stand, meinen ergebensten und wärmsten Dank auszusprechen.

Über Condensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden

von

Guido Goldschmiedt, w. M. k. Akad. und **Hans Krczmař.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

In einer Reihe von Abhandlungen hat Goldschmiedt,[1] zuerst im Vereine mit Knöpfer, dann mit Krczmař, die Condensationsproducte behandelt, welche Phenylaceton und Diphenylaceton mit Benzaldehyd liefern.

Es wurde gezeigt, dass Diphenylaceton sich zunächst an der Methylgruppe verbinde, wenn die Reaction sich unter dem Einflusse verdünnter Alkalien vollzieht, und dass sich unter diesen Verhältnissen erst in zweiter Linie auch die Methylengruppe unter Bildung eines Tetrahydropyronderivates betheiligt, während ausschließlich die Methylengruppe in Action tritt, wenn Salzsäure das condensierende Agens ist.

Wir haben nun die Versuche auch auf einige andere aromatische Aldehyde ausgedehnt.

Wir bemerken, dass es uns bei keinem der benützten Aldehyde gelungen ist, bei der Condensation durch Salzsäure krystallisierbare Reactionsproducte zu gewinnen, obwohl wir die Versuchsbedingungen vielfach variiert haben. Wir haben bei gewöhnlicher Temperatur und unter starker Kühlung, mit verschiedenen relativen Mengen und auch unter Anwendung

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, XVIII, 437; 1898, XIX, 406; 1899, XX, 734; 1901, XXII.



indifferenter Lösungsmittel gearbeitet; stets wurden unerquickliche Schmieren erzeugt, welche keine krystallisierenden Körper an Lösungsmittel abgaben.

Hingegen haben wir bei einer Reihe von Aldehyden schöne Condensationsproducte erhalten, als verdünnte Lauge zur Anwendung kam.

Die zu beschreibenden Verbindungen sind demnach sämmtlich durch Wasserabspaltung zwischen der Methylgruppe des Phenylacetons und dem Aldehyde entstanden, daher, da substituierte Benzaldehyde verwendet wurden, Derivate des Cinnamenylbenzylketon (1,4-Diphenyl-3-butenon-2)

$$C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5.$$

Condensation mit *p*-Toluylaldehyd.

Wir haben bei der Reaction verschiedene Verhältnisse eingehalten, stets mit dem Erfolge, dass die Bildung zweier Körper constatiert werden konnte. Der eine entsteht aus 1 Molecül Keton und 1 Molecül Aldehyd, der zweite aus 1 Molecül Keton und 2 Molecülen Aldehyd. Von letzterem wird natürlich mehr erhalten, wenn ein Überschuss von Aldehyd angewendet wird. Die Reaction gelingt ohne Zusatz von Alkohol, verläuft aber rascher, wenn man der wässerigen Lösung Weingeist zufügt. Um Anhaltspunkte für die Art der Darstellung zu geben, soll eine Operation beschrieben werden.

10 *g* Phenylaceton, 20 *g* *p*-Toluylaldehyd, 500 *g* Wasser, 350 *g* Alkohol und 10 cm^3 Kalilauge (8%) wurden in einer Flasche, im Schüttelapparate, in Bewegung erhalten. Nach 2 Tagen wurden noch 10 cm^3 Kalilauge und nach abermals 2 Tagen wieder dieselbe Menge zugefügt.

Nach zehntägigem Schütteln — es hatte sich inzwischen eine gelbliche, halbweiche Masse abgeschieden — wurde filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit kaltem Alkohol verrieben, wobei 11·5 *g* einer weißen, krystallinischen Substanz gewonnen wurden. Sämmtliche Flüssigkeiten wurden vereinigt, noch 5 cm^3 Kalilauge und 4 *g* Phenylaceton zugefügt und abermals einige Tage geschüttelt. Es hatte sich wieder eine halbweiche Masse abgeschieden, welche, wie oben behandelt, noch 4·75 *g* krystallinische Substanz lieferte.

Die beiden Portionen wurden vereinigt und aus Weingeist umkrystallisiert.

Es zeigte sich bald, dass zwei Körper vorlagen, welche aber leicht voneinander geschieden werden konnten. Der eine ist in Alkohol und Methylalkohol viel leichter löslich, der andere in Chloroform. Durch zweckentsprechende Anwendung der genannten Lösungsmittel erhält man beide Verbindungen in reinem Zustande. Der erste ist, wie aus Nachstehendem hervorgeht, *p*-Methylcinnamenylbenzylketon, der zweite Diparatolylphenyltetrahydro-γ-Pyron.

p-Methylcinnamenylbenzylketon (1-Phenyl-4-*p*-Tolyl-3-Butenon-2).

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH = CH—C_6H_4—CH_3.$$

Aus Alkohol oder Holzgeist wurde die Substanz in kleinen Krystallkörnchen, aus Chloroform, bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels, in großen, bis $^1/_2$ *cm*^{3} langen, dicken Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115° unter vorhergehendem Erweichen. In concentrierter Schwefelsäure löst sich das Keton mit feurigrother Farbe auf, wobei die Lösung grün fluoresciert. Wird die Substanz mit Kalilauge gekocht, so zersetzt sie sich in die Componenten, was an dem Aldehydgeruche sofort zu erkennen ist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali citronengelb.

Bei der Analyse gaben 0·2070 *g* Substanz 0·6552 *g* Kohlensäure und 0·1312 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O$
C	86·32	86·43
H	7·00	6·79

Dibromid. Die Substanz addiert leicht zwei Atome Brom, wenn man die berechnete Menge desselben, in Chloroform gelöst, der Chloroformlösung des Ketons zusetzt. Es tritt rasch Entfärbung ein, und beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Dibromid in Gestalt eines schweren Öles aus,

das bald zu kleinen, weißen Nadeln erstarrt, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106° beobachtet wurde.

I. 0·3143 *g* Substanz lieferten 0·3000 *g* Bromsilber.
II. 0·3628 *g* Substanz lieferten 0·3481 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{17}H_{16}Br_2O$
Br	40·56	40·73	40·40

Mehrere Versuche, bei diesem Dibromid ein Molecül Bromwasserstoff abzuspalten, führten wohl zur Zersetzung des Dibromids, aber nicht zur Bildung eines reinen Monobromderivates des ungesättigten Ketons. Hingegen wurden, als eine alkoholische Lösung kurz auf dem Wasserbade erwärmt worden war, beim Erkalten blendend weiße, glänzende Nadeln erhalten, welche nach Umkrystallisieren aus kaltem Äther-Alkohol schon bei 70° zu sintern beginnen und bei 89° vollkommen geschmolzen sind.

Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung wie jene des oben beschriebenen Dibromides.

0·3750 *g* Substanz gaben 0·3574 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}Br_2O$
Br.........	40·56	40·40

Es liegt also hier jedenfalls geometrische Isomerie vor, und die beiden Verbindungen stehen in demselben Verhältnisse zu einander wie α- und β-Stilbendibromid.

Wir wollen die bei 105° schmelzende Substanz zur Unterscheidung ebenfalls als *α*-*p*-Methylcinnamenylbenzylketondibromid, das niedriger schmelzende als β-Dibromid bezeichnen.[1]

[1] Bei dieser Gelegenheit haben wir nachträglich versucht, auch aus dem Dibromid des Cinnamenylbenzylketons sowohl ein Monobromid, als das analoge geometrische Isomere zu gewinnen, beides jedoch erfolglos. Die Substanz zersetzt sich unter Bromwasserstoffabgabe beim Kochen in alkalischer Lösung, wobei es uns aber nicht gelungen ist, ein homogenes Product zu erhalten.

Einwirkung von Hydroxylamin. Nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat erhält man beim Eingießen der Flüssigkeit in viel Wasser eine milchig getrübte Lösung, die sich über Nacht klärt, indem sich ein Krystallpulver abscheidet. Dasselbe wurde aus Weingeist umkrystallisiert, woraus die Verbindung sich in schönen, zarten, glänzenden Nadeln ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 147° liegt.

0·1712 *g* Substanz gaben bei $B = 746$ *mm* und $t = 18°$ 9·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO$
N	6·01	5·57

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich. Verdünnte Säuren lösen sie nicht auf, auch von Alkalien wird sie nicht aufgenommen. Wenn man jedoch eine alkoholische Lösung mit Wasser fällt und der dadurch entstandenen Emulsion Kalilauge zufügt, so klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Krystallen. Unter günstigen Verhältnissen gelingt es, die Lösung und Krystallisation zeitlich getrennt zu beobachten.

Bekanntlich hat Minnuni[1] durch die Beobachtung, dass das krystallinische Dibenzylaceton, das in Alkalien auch unlöslich ist, durch Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Wasser emulsioniert, von denselben leicht aufgenommen wird, veranlasst, seine frühere Ansicht, wonach das Product der Einwirkung von Hydroxylamin auf das genannte Keton wahrscheinlich ein Isoxazolin-Derivat wäre, aufzugeben und als ein echtes Oxim zu betrachten.

Das Verhalten unseres Hydroxylamin-Derivates ist ein von dem des Dibenzylacetons verschiedenes, insofern es aus der alkalischen Lösung sofort wieder ausfällt. Es erscheint also zum mindesten fraglich, ob man berechtigt ist, es als ein echtes Oxim anzusehen.

[1] Gaz. chim., 29, II, 391.

Wenn man die Verbindung einige Minuten mit Salzsäure kocht, so schmilzt sie darin zu einem Öle, das beim Erkalten zu einer harzigen, allmählich erhärtenden Masse erstarrt. Das wässerige Filtrat zeigt, alkalisch gemacht, kaum merkliche Reduction auf Zusatz von Fehling'scher Lösung.

Es kommt demnach für die Substanz außer der Formel eines Oxims noch die des *α-p*-Tolyl-*γ*-Benzylisoxazolins

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-CH_2-C-CH_2 \\
\qquad\qquad\quad\; \| \quad\; | \\
\qquad\qquad\quad\; N \;\; CH-C_6H_4-CH_3 \\
\qquad\qquad\quad\;\; \diagdown \diagup \\
\qquad\qquad\qquad O
\end{array}
$$

in Betracht.

In concentrierter kalter Schwefelsäure löst sich die Substanz nahezu farblos auf.

Wir haben nachträglich noch das Hydroxylaminderivat des Cinnamenylbenzylketons nochmals geprüft und constatieren können, dass diese Substanz, aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, sich auf Zusatz von Kalilauge vollkommen klar löst, sich aber selbst im geschlossenen Gefäße in wenigen Minuten wieder krystallinisch ausscheidet. Diese Verbindung liefert, wie schon früher mitgetheilt, kein Acetylproduct, so dass wir trotz der vorübergehenden Löslichkeit in Alkali geneigt sind, sie doch eher für ein Isoxazolin zu halten.

Di-*p*-Tolylphenyltetrahydro-*γ*-Pyron.

$$
\begin{array}{rcl}
 & H \quad CO & \\
 & | \;\;\diagup\;\;\diagdown & \\
C_6H_5-C & & CH_2 \\
 & | \qquad\quad | & \\
CH_3-C_6H_4-C & & C-C_6H_4-CH_3. \\
 & | \;\;\diagdown\;\;\diagup & \\
 & H \quad\; O &
\end{array}
$$

Die Substanz stellt einen dichten Filz feiner, weißer Nadeln dar; sie schmilzt bei 153 bis 154° und löst sich in concentrierter Schwefelsäure zu einer feurig rothen, violett fluorescierenden Flüssigkeit. Sie ist in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löslich.

Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat, auf, so färbt sich die

Lösung gelb und es tritt sofort der Geruch des *p*-Toluylaldehydes auf; dasselbe, jedoch ohne Gelbfärbung, findet statt, wenn man eine mit etwas Salzsäure versetzte alkoholische Lösung kocht.

0·2000 *g* Substanz gaben 0·6216 *g* Kohlensäure und 0·1232 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2$
C	84·26	84·30
H	6·74	6·85

Condensation mit Anisaldehyd.

Es wurde in ähnlicher Weise verfahren wie bei Benzaldehyd und Toluylaldehyd.

Die Anwendung von Weingeist scheint hier keinen Vortheil zu bringen.

5 *g* Phenylaceton, 6 *g* Anisaldehyd, 400 *g* Wasser und 5 cm^3 Kalilauge (8%) wurden mehrere Tage im Schüttelapparate in Bewegung erhalten. Die dann erfolgte Ausscheidung wurde mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen und die so erhaltene krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 97 bis 99° aus Äther umkrystallisiert.

Es konnte bald constatiert werden, dass die Substanz homogen ist; in diesem Falle hatte sich also kein Tetrahydropyron-Derivat gebildet, sonden nur

p-Methoxycinnamenylbenzylketon.

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH = CH—C_6H_4OCH_3.$$

Die aus Äther erhaltene Verbindung stellt bis 1½ *cm* lange, glänzende, schmale Blätter dar, die bei 98 bis 100° schmelzen. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich sowohl auf Zusatz von Laugen, als von Salzsäure gelb. Von concentrierter Schwefelsäure wird die Substanz zunächst rothgelb gefärbt und löst sich dann allmählich mit gelber Farbe auf.

I. 0·2032 *g* Substanz gaben 0·4695 *g* Kohlensäure und 0·1176 *g* Wasser.

II. 0·2995 *g* Substanz lieferten 0·2800 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}O$
	I	II	
C	80·53	—	80·95
H	6·44	—	6·43
OCH_3	—	12·20	12·30

Dibromid. Dasselbe wird erhalten, wenn man die berechnete Menge Brom zu einer Lösung des Ketons in Chloroform zufließen lässt. Die Entfärbung erfolgt bald, und als Verdunstungsrückstand erhält man ein aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 110° sintert und bei 116 bis 117° unter Zersetzung schmilzt. Auch beim Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol findet Zersetzung statt.

0·3669 *g* Substanz lieferten 0·3100 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}Br_2O_2$
Br	39·14	38·83

Monobrom-*p*-Methoxycinnamenylbenzylketon. Kocht man das beschriebene Dibromid einige Zeit in alkoholischer Lösung, so lässt sich bald Bromwasserstoffsäure im Alkohol nachweisen und beim Erkalten krystallisieren zarte, weiße Nadeln aus, die bei 85° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht jener eines Monobrom-*p*-Methoxycinnamenylbenzylketons

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH = CBr—C_6H_4OCH_3$$

oder

$$C_6H_5—CH_2—CO—CBr = CH—C_6H_4—OCH_3.$$

I. 0·2749 *g* Substanz gaben 0·1540 *g* Bromsilber.

II. 0·2891 *g* Substanz gaben 0·1610 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{15}BrO_2$
	I	II	
Br	23·82	23·69	20·01

Der Versuch, an das Monobromproduct noch zwei Atome Brom anzulagern, indem seiner Lösung in Chloroform die berechnete Brommenge zugefügt wurde, führte nicht zu dem erwarteten Ziele. Es fand keine Addition statt und das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Hydroxylamin. Nach etwa einstündigem Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Die hiebei entstandene Emulsion klärte sich über Nacht unter Abscheidung von Krystallen, die bei 95°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 97 bis 98° schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in kalter Kalilauge; beim Kochen wohl ein wenig, doch scheidet sie sich beim Erkalten wieder aus.

Wird eine alkoholische Lösung des Oxims hingegen mit Wasser verdünnt, so löst sich die hiedurch hervorgerufene Emulsion auf Zusatz einer geringen Menge Kalilauge zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher bei kurzem Stehen in geschlossenem Gefäße die Substanz wieder krystallinisch ausfällt.

Das Verhalten ist demnach ein ähnliches wie bei den anderen analogen Substanzen, und gelten daher auch dieselben Erwägungen.

0·1889 *g* Substanz gaben bei $T = 17°$, $B = 730$ *mm*, 9·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_2$
N	5·59	5·24

Condensation mit Piperonal.

Die Vereinigung von Piperonal mit Phenylaceton erfolgte nach stundenlangem Schütteln mit wässerigem, verdünnten

Alkali nicht in merklicher Weise, sondern erst, nachdem der Flüssigkeit Alkohol zugesetzt worden war, schieden sich Krystalle ab.

Nachstehende Vorschrift führt zum Ziele:

5 *g* Piperonal, 4 *g* Phenylaceton, 400 *g* Wasser, 5 cm^3 Kalilauge (8%) und 250 cm^3 Alkohol wurden anhaltend geschüttelt. Nach einigen Stunden wurden noch 3 *g* Piperonal und 5 cm^3 Kalilauge zugesetzt und weiter geschüttelt.

Die krystallinische Abscheidung (5 *g*) wurde abgesaugt und mit kaltem Alkohol verrieben. Die Substanz erwies sich als homogen. Ein Tetrahydropyron-Derivat gelangte demnach nicht zur Bildung, sondern nur

3, 4-Methylendioxycinnamenylbenzylketon.

$$C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2.$$

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, aus welchem Lösungsmittel das Keton in nur schwach gelblich gefärbten, schönen, zarten Prismen, die bis centimeterlang sind, erhalten wird, schmilzt es bei 100 bis 102°.

Kalte concentrierte Schwefelsäure färbt es roth, wie Kaliumbichromat, und es löst sich in der Säure bei genügender Concentration zu einer blutrothen Flüssigkeit. Wasser fällt daraus violette Flocken.

0·2349 *g* Substanz gaben 0·6601 *g* Kohlensäure und 0·1185 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$
C	76·62	76·69
H	5·57	5·26

Dibromid. Es entsteht wie die übrigen beschriebenen Dibromide leicht bei Einwirkung von 1 Molecül Brom auf 1 Molecül des ungesättigten Ketons in Chloroformlösung. Es wurde aus Äther umkrystallisiert. Die daraus erhaltenen, zarten, weißen Nadeln schmolzen bei 135°.

0·3220 *g* Substanz gaben 0·2863 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3Br_2$
Br.........	37·82	37·56

Eine glatte Abspaltung von 1 Molecül Bromwasserstoff erfolgt beim Kochen des Dibromids nicht. Die Zersetzung scheint eine weitergehende zu sein, indem zwar viel Bromwasserstoff in Alkohol nachweisbar ist, aber sonst nur ein unkrystallisierbares, zähes Öl aus demselben abgeschieden werden konnte.

Einwirkung von Hydroxylamin. Das Keton wurde mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in Weingeistlösung gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Die hiebei zur Ausscheidung kommende Emulsion setzt allmählich unter Klärung der Flüssigkeit Kryställchen ab. Dieselben sind in Alkohol leicht löslich und werden am besten durch Umkrystallisieren aus 50% Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 137°.

Concentrierte Schwefelsäure färbt sich, indem sie die Substanz löst, blutroth.

In Kalilauge und verdünnten Säuren ist sie unlöslich, löslich dagegen, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser fällt und mit Kalilauge versetzt. Aus dieser Lösung scheiden sich jedoch sehr rasch beim Stehen in geschlossenem Gefäße Krystalle aus.

0·2118 *g* Substanz gaben bei $B = 738$ *mm* und $T = 21°$ 10·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$
N	5·26	4·98

Versuche, welche darauf abzielten, Phenylaceton mit Salicyl-, Methylsalicyl- und Zimmtaldehyd, sowie mit Cuminol durch verdünntes Alkali zu condensieren, führten zu zähen Ölen oder harzigen Massen, aus denen keine krystallinischen Substanzen gewonnen werden konnten.

Neue Beobachtungen über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Bei systematisch durchgeführten Versuchen, mittels $SOCl_2$ aromatische Carbonsäurechloride darzustellen, hat es sich gezeigt,[1] dass die Anwesenheit einer stark reactiven[2] Gruppe (OH, COOH) in Parastellung zum Carboxyl, die Reaction im allgemeinen vollkommen verhindert, während ein minder reactiver Substituent (NO_2, Br) die Chloridbildung zum mindesten stark verzögert. Tritt ein negativer Substituent in Orthostellung zu dem in 4 befindlichen Reste, so gelingt es wiederum leicht, die Chloridbildung durchzuführen.

Diese Regeln, welche an dem in der Mittheilung »Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung organischer Säurechloride« niedergelegten reichhaltigen experimentellen Materiale ausnahmslos erhärtet werden konnten, sind im folgenden nach verschiedenen Richtungen weiter geprüft und, wie gleich erwähnt werden soll, als ganz allgemein giltig befunden worden. Auch wurden Versuche mit anderen als den bisher untersuchten Gruppen von Säuren unternommen, ohne dass es im übrigen vorläufig möglich gewesen ist, die Grenzen

---

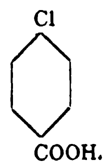
[1] Monatshefte für Chemie, 22, 415 (1901).

[2] Im Sinne der treffenden Ausführungen von Vorländer, Ber., 34, 1633 (1901).

der Verwendbarkeit der so überaus dankbaren Methode abzustecken.

1. Chloridbildung bei Para-Halogen-Benzoesäuren.

p-Chlorbenzoesäure



Während sich organische Säuren in der Regel selbst in kochendem $SOCl_2$ nicht auflösen — das Klarwerden des Reactionsgemisches dient ja gewöhnlich als Kriterium für die Beendigung der Chloridbildung — löst sich *p*-Chlorbenzoesäure (und ebenso die analog constituierte Br- und J-Verbindung) in heißem Thionylchlorid ziemlich reichlich auf, und beim Erkalten krystallisiert die unveränderte Säure in prächtigen Nadeln wieder aus. Setzt man indes das Kochen der Lösung noch längere Zeit fort, so gelingt es, nach und nach die Gesammtmenge der Chlorbenzoesäure umzuwandeln. Destilliert man nun das in großem Überschusse angewandte $SOCl_2$ ab, so hinterbleibt völlig reines Chlordrazylsäurechlorid, das, andauernd auf —15° abgekühlt, zu langen Krystallnadeln erstarrt, die bei 14 bis 16° (Dittrich:[1] 16°) wieder schmelzen. Der mittels Methylalkohol erhaltene, intensiv riechende Methylester ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Er bildet lange farblose Nadeln, vom Schmelzpunkte 43° (Kellas:[2] 43 bis 43·5°). Das Amid wurde sowohl direct aus dem Chloride, als auch durch tagelanges Stehenlassen mit concentriertem wässerigen NH_3 aus dem Ester gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigte es den von Van Scherpenzeel[3] verzeichneten Schmelzpunkt 175°.

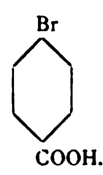
---

[1] Ann., 264, 175 (1891).

[2] Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).

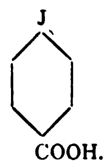
[3] Rec. Trav. Chim., 16, 114 (1897).

p-Brombenzoesäure



Weit schwerer als *p*-Nitrobenzoesäure und Chlordrazylsäure lässt sich diese Substanz chlorieren; bei dem gewöhnlich angewandten Mengenverhältnisse von $SOCl_2$ und Säure konnte überhaupt keine merkliche Einwirkung erzielt werden.[1] Vermehrt man indes die Menge des Thionylchlorids um ein Bedeutendes (30 *g* $SOCl_2$ auf 1 *g* BrC_6H_4COOH) und trägt man die möglichst fein gepulverte Säure im Verlaufe von einigen Stunden in ganz kleinen Partien in das kochende Thionylchlorid ein, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten klar und der von überschüssigem $SOCl_2$ befreite krystallinische Rückstand besteht zum größten Theile aus Brombenzoylchlorid. Übergießt man denselben mit Methylalkohol und versetzt mit verdünnter Sodalösung, so krystallisiert der gebildete Ester in feinen farblosen Nadeln aus, die bei 74 bis 76° schmelzen und nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol völlig rein sind. Schmelzpunkt 79° (Kellas:[2] 79 bis 80°). Der nach Jackson und Rolfe[3] bereitete Phenylester wurde durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt 117°.

p-Jodbenzoesäure



Zur Darstellung dieser, bis jetzt ziemlich schwer zugänglichen Substanz kann man ähnlich verfahren wie Wachler[4] bei der Herstellung der entsprechenden Orthoverbindung.

[1] Siehe meine schon citierte Mittheilung, S. 427.
[2] Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).
[3] Am. chem. Journ., 9, 86 (1887).
[4] B., 26, 1744 (1893).

15 *g* Paraamidobenzoesäure wurden mit 100 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1: 5) verrieben, etwa 30 *g* Eis zugefügt und (unter Kühlung von außen) langsam so lange concentrierte Natriumnitritlösung zufließen gelassen, bis nach starkem Umrühren die Flüssigkeit nahezu vollkommen klar geworden war. Dazu waren etwa 9 *g* Nitrit erforderlich. Die von ein wenig schwefelsaurer Amidobenzoesäure abfiltrierte Diazosäurelösung wurde nun in einer Schale mit einer Mischung von 30 *g* Jodkalium und 100 cm^3 Schwefelsäure (1: 5) übergossen, wobei Dunkelfärbung und starkes Aufschäumen eintritt. Man rührt gut um und erhitzt den Schaleninhalt 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten hat sich die Jodbenzoesäure als nunmehr fast farbloser Schaum und als Krystallpulver vollkommen ausgeschieden. Man filtriert, wäscht andauernd mit Wasser und krystallisiert entweder aus verdünntem Methylalkohol um, oder besser sublimiert man die Säure im Riiberschen Apparate. Schmelzpunkt: 265° (Beran:[1] 265 bis 266°).

p-Jodbenzoesäure reagiert mit Thionylchlorid viel leichter als die Bromverbindung. Das Chlorid krystallisiert in langen Nadeln, die sich rasch rosa färben, aber sonst ganz beständig sind. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher — bei 83° — als Hoffmann[2] (77 bis 78°). Der Methylester krystallisiert sehr schön aus schwach verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 114°, conform den Literaturangaben.[3] Das noch nicht beschriebene *p*-Jodbenzoesäureamid bildet ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, das bei 209° schmilzt.

2. Substituierte Terephtalsäuren.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob die für 1,4-Oxycarbonsäuren aufgefundene Regel, »dass durch den Eintritt eines negativen Substituenten in Orthostellung zur OH-Gruppe die Reactionsfähigkeit wiederhergestellt wird», auch für die

---

[1] B., 18, 137 (1885).

[2] Ann., 264, 167 (1891).

[3] Schmidt und Schultz, Ann., 207, 333. — Kelas, Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).



1,4-Dicarbonsäuren Geltung besitze. Es wurden Versuche mit Nitroterephtalsäure[1]

COOH

$-NO_2$

COOH

und mit Oxyterephtalsäure[1]

COOH

—OH

COOH

gemacht; wie zu erwarten stand, reagierten diese beiden substituierten Säuren, im Gegensatze zu ihrer Stammsubstanz, in normaler Weise mit $SOCl_2$.

Nitroterephtalsäure wird von kochendem Thionylchlorid langsam gelöst. Das nach dem in bekannter Weise vorgenommenen Entfernen des überschüssigen $SOCl_2$ zurückbleibende, heftig riechende, sirupöse Chlorid wurde sogleich mit Methylalkohol übergossen, Chloroform zugefügt und mit sehr verdünnter Sodalösung geschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ den rasch krystallisierenden Ester, der, aus Äther gereinigt, den von Wegscheider[2] beobachteten Schmelzpunkt 74 bis 75° zeigte.

Oxyterephtalsäure. Auch diese Substanz kann durch andauerndes Kochen mit $SOCl_2$ vollkommen in Lösung gebracht werden. Sie besitzt keinen Salicylsäurecharakter, insoferne als das Oxyterephtalsäurechlorid Erhitzen bis auf 70° verträgt, ohne unter Salzsäureverlust in ein polymeres Anhydrid überzugehen. Der in üblicher Weise dargestellte Neutralester —

[1] Proben dieser Säuren wurden mir von Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider in Wien freundlichst zur Verfügung gestellt.

[2] Monatshefte für Chemie, 21, 628 (1900).

feine, seidenglänzende, farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol — zeigte sofort den Schmelzpunkt 94°. Burkhardt,[1] welcher dieses Derivat zuerst dargestellt hat, gibt an, dass die wässerige Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung gäbe. Da der reine Ester aber in Wasser äußerst wenig löslich ist, zeigt sich nur eine sehr schwache Eisenreaction. Dagegen erhält man, wie ich gefunden habe, mit der methyl- oder äthylalkoholischen Lösung eine außerordentlich intensive rothviolette Färbung, was bemerkenswert erscheint, da die Phenole in der Regel in alkoholischer Lösung gar keine oder viel schwächere Eisenreaction zu zeigen pflegen als in wässeriger. Der Ester verhält sich daher den typischen Oxymethylenverbindungen ähnlich.

Das Reactionsproduct der Einwirkung von $SOCl_2$ auf die substituierten Terephtalsäuren ist in beiden Fällen als Dichlorid anzusprechen, da die Sodaausschüttelung des nach CH_3OH-Zusatzes erhaltenen Esters nur Spuren von alkalilöslichen Producten liefert, der Neutralester dagegen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

3. Aldehydsäuren.

Bei Säuren vom Typus

sind bekanntlich zwei Reihen von Derivaten denkbar und zum Theile auch realisiert worden, von denen die einen sich von der angegebenen Orthoform, die anderen von der Pseudoform

ableiten.

[1] B., 10, 145 (1877).

Wie vorauszusehen war, sind die mittels $SOCl_2$ erhältlichen Chloride echte Säurechloride, aus denen mittels Alkohol ausschließlich die »wahren« Ester erhalten werden. Sicherlich ist diese Methode die zweckmäßigste zur Darstellung von derartigen Aldehydsäurederivaten.

Opiansäure

OCH_3
CH_3O— —COOH
C H
O.

Nach den üblichen Verfahren ist bis jetzt die Isolierung von reinem Opiansäurechlorid nicht gelungen,[1] mittels Thionylchlorid hingegen bietet die Darstellung dieser Substanz keine Schwierigkeiten.

Die Opiansäure reagiert schon bei Zimmertemperatur. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat und die Hauptmenge der Säure in Lösung gegangen ist, setzt man ein gleiches Volum Chloroform zu und erwärmt noch eine halbe Stunde auf 50°. Nach dem Erkalten filtriert man über Glaswolle, wobei eine geringe Menge eines chlorfreien, hochschmelzenden Körpers zurückbleibt, und saugt dann das überschüssige Thionylchlorid und das Chloroform bei Zimmertemperatur ab. Der krystallinische Rückstand wird in trockenem Chloroform, in dem er bei gelindem Erwärmen leicht löslich ist, aufgenommen und im Vacuumexsiccator das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Das Opiansäurechlorid hinterbleibt in Form langer, farbloser oder schwach gelber Nadeln, die im geschlossenen Capillarröhrchen bei 78° erweichen und bei 83 bis 84° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid besitzt den richtigen Cl-Gehalt und zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid, woraus, ebenso wie aus der Methoxylbestimmung, hervorgeht, dass die beiden CH_3O-Gruppen intact geblieben sind.

---

[1] Prinz, J. pr. Ch. (II), 24, 371 (1881); Liebermann, B., 19, 2287 (1886); Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252, 702 (1892).

0·22 *g* gaben nach Carius 0·134 *g* AgCl.
0·184 *g* gaben nach Zeisel 0·374 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	15·2	15·0
$2CH_3$	27·2	26·85

Das reine, von Thionylchlorid freie Opiansäurechlorid löst sich in Methylalkohol ganz ruhig; man kann die Esterbildung durch kurzes Aufkochen rasch beendigen. Die klare hellgelbe Lösung habe ich zur Entfernung der entstandenen Salzsäure, die nach Wegscheider zur secundären Bildung von ψ-Ester Veranlassung geben könnte, mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat geschüttelt und die filtrierte Flüssigkeit über Schwefelsäure mehrere Tage lang stehen gelassen. Der Opiansäuremethylester krystallisiert dabei langsam in wohlausgebildeten, bis 2 *cm* langen, dicken Lamellen aus, die bei 82° schmelzen. Die Bildung von ψ-Ester wurde nicht beobachtet.

Naphtalaldehydsäure

COOH C H O

ist ebenso leicht wie Opiansäure in ein Chlorid überführbar, das ich aber nicht isoliert habe, sondern gleich nach dem Entfernen des überschüssigen $SOCl_2$ mit Methylalkohol digerierte. Der nach dem Behandeln mit $BaCO_3$, Filtrieren u. s. w. erhaltene Ester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und dann Äthylalkohol den Schmelzpunkt 103 bis 104° und das charakteristische Aussehen des von Zink im hiesigen Laboratorium vor kurzem dargestellten[1] echten Naphtalaldehydsäuremethylesters.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 22. (1901).

Phtalaldehydsäure

$$C_6H_4\begin{cases}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}\\ COOH.\end{cases}$$

Zwei Vorversuche, aus dem Einwirkungsproducte von $SOCl_2$ auf die Säure mit den entsprechenden Alkoholen den Methyl- und Äthylester darzustellen, führten zu flüssigen, auch bei andauerndem Kühlen nicht erstarrenden Producten. Es soll noch eingehend untersucht werden, ob etwa hier die zweite, noch unbekannte Form dieser Ester (wahrscheinlich die wahren Ester) vorliegt.

Im Anschlusse an diese Beobachtung seien die Resultate mitgetheilt, welche bei der Chlorierung der *o*-Benzoylbenzoesäure erhalten wurden.

Die Untersuchung dieser Substanz bot erhebliches Interesse, weil, ähnlich wie die Aldehydsäuren, diese Ketonsäure Derivate liefert, die sich zum Theile nur gut als von der Pseudoform:

$$C_6H_4\begin{cases}C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -C_6H_5\end{smallmatrix}\\ \quad\;\; \diagdown O\\ \quad\;\; \diagup\\ CO\end{cases}$$

stammend auffassen lassen, wie das Diphenylphtalid, die Acetylbenzoylbenzoesäure u. s. f., während die leichte Überführbarkeit der Säure in Anthrachinon und die Bildung eines normalen Esters für die Ketonsäureform sprechen.

Nun haben Haller und Guyot vor einiger Zeit,[1] um den alten Streit über die Constitution der *o*-Benzoylbenzoesäure der Entscheidung näher zu bringen, den Methylester derselben auf vier verschiedene Arten dargestellt, aber in keinem Falle einen anderen als den schon bekannten, aus dem Silbersalze mit Jodmethyl in quantitativer Ausbeute entstehenden, offenbar normalen Ester:

[1] C. r., 129, 1215 (1899).

$$\begin{array}{l} CO-C_6H_5 \\ \\ COOCH_3 \end{array}$$

isoliert. Sie schließen daraus, dass die Pseudoform der Benzoylbenzoesäure und ihrer Derivate entweder überhaupt nicht existenzfähig, oder doch völlig unbeständig sei.

Auch Graebe[1] hat vergeblich den zweiten Ester gesucht. Da er, um die leichte Esterificierbarkeit der gechlorten Benzoylbenzoesäure den Annahmen V. Meyers und Wegscheiders entsprechend erklären zu können, eine durch den Einfluss der concentrierten Säuren (HCl, H_2SO_4) erfolgende Anhydridbildung (hier Lactonbildung) anzunehmen gezwungen ist, wird dieser Forscher zu den Reactionsgleichungen:

$$\begin{array}{l} COH.C_6H_5 \\ \quad\quad > O \\ CO \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} C(OH)_2.C_6H_5 \\ \\ COOC_2H_5 \end{array} =$$

$$= \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

geführt.

Es sei nun gleich vorweggenommen, dass auch mir die Isolierung des zweiten Benzoylbenzoesäureesters nicht gelungen ist, immerhin lassen die mit Thionylchlorid angestellten Versuche erkennen, wo derselbe zu suchen wäre.

Schon Haller und Guyot haben beobachtet, dass die Esterificierung der Säure durch Einwirkenlassen von Alkohol auf das Benzoylbenzoesäurechlorid — das sie mittels PCl_5 in Schwefelkohlenstofflösung erhalten hatten — weniger glatt verläuft, als nach den anderen Methoden. Sie schreiben darüber: »On obtient...des cristaux ayant même habitus et un point de fusion identique à ceux obtenus par les autres méthodes, mais avec un plus faible rendement et moins purs du

[1] B., 33, 2026 (1900).

premier jet. Lors de l'expression entre les doubles de papier à filter, ils ont abandonné une quantité de produits huileux qui représentait environ le $^1/_{10}$ de leur poids.«

Da nun das mittels Thionylchlorid darstellbare Chlorid wohl sicherlich reiner sein musste als das von den französischen Forschern hergestellte Präparat, war anzunehmen, dass die Menge an öligen Nebenproducten dementsprechend mehr zurücktreten werde, wie ja in vielen Fällen die mittels $SOCl_2$ gebildeten Ester einen auf andere Weise nicht oder nur durch complicierte Manipulationen erreichbaren Reinheitsgrad gezeigt hatten.

Der Versuch ergab indessen ein anderes Resultat.

Benzoylbenzoesäure — auch die durch Kochen mit Xylol von Krystallwasser befreite Substanz — löst sich unter lebhafter Reaction in $SOCl_2$. Um das entstehende Chlorid möglichst wenig zu alterieren, wurde bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur gearbeitet und der nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids restierende farblose Sirup in eine Kältemischung gebracht, in welcher er langsam, aber vollständig zu einer weißen, spröden Krystallmasse erstarrte, die indes keinen scharfen Schmelzpunkt (100 bis 125°) besaß. Aus diesem Chlorid wurde nun mittels Methylalkohol ein flüssiger, farbloser Körper erhalten, der weder durch andauerndes Abkühlen auf —15 bis 18° noch durch Impfen mit festem, aus dem Silbersalze erhaltenen Ester zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Als aber dieses Product nach wochenlangem Stehen im Vacuumexsiccator drei Stunden lang auf 100° erhitzt worden war, schied es nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge normalen Benzoylbenzoesäureesters aus. Das abgesaugte Öl zeigte nun folgendes Verhalten.

Es war selbst gegen kurzes Kochen mit Kalilauge und Säuren beständig.

Die Methoxylbestimmung lieferte einen Wert (10·4%), der nahe dem für einen Ester berechneten liegt (12·9). Die zurückbleibende entmethylierte und offenbar durch die Jodwasserstoffsäure reducierte Stammsubstanz zeigte den Schmelzpunkt (115°) und die Löslichkeitsverhältnisse des Phenylphtalids. In concentriertem wässerigen Ammoniak löst sich das Öl beim andauernden Schütteln und scheidet nach einigen Tagen gut

ausgebildete Krystalle ab, die als reines, bei 165° schmelzendes Benzoylbenzoesäureamid erkannt wurden. Die eingedampfte Mutterlauge hinterließ einen vollkommen krystallisierten Rückstand, der bei 155 bis 158° schmolz, und dessen Fusionspunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 163 bis 164° constant blieb.

Wenn man nun auch aus diesen vorläufigen Versuchen noch keinen sicheren Schluss auf das Vorliegen des isomeren Esters ziehen kann, so erscheint damit doch die Vermuthung gerechtfertigt, dass das Benzoylbenzoesäurechlorid kein einheitlich nach der Formel:

$CO—C_6H_5$

$COCl$

zusammengesetzter Körper sei, und die Frage nach der Constitution der Ketonsäure ist wieder eine offene.

Dass das Thionylchlorid nicht etwa mit dem Ketonsauerstoff reagiert, haben meine schon beschriebenen Versuche[1] mit Benzoylpicolinsäure, Benzoylnicotinsäure, Toluylpicolinsäure und *o*-Xyloylpicolinsäure ergeben. Auch die Diphenylenketonsäure liefert mit $SOCl_2$ reines Säurechlorid.

4. Verhalten der Oxynaphtoesäuren gegen $SOCl_2$.

Unter den drei Oxynaphtoesäuren:

OH (1), COOH (2)	COOH, OH (2)	OH (2), COOH (3)
Schmelzpunkt 186°	Schmelzpunkt 157°	Schmelzpunkt 216°,

die sämmtlich als substituierte Salicylsäuren aufzufassen sind, zeichnet sich die Säure vom Schmelzpunkte 216° durch die Beständigkeit ihres Chlorids aus. Während die beiden anderen Säuren sich als echte Salicylsäuren erwiesen, insoferne, als sie beim unvorsichtigen Erhitzen bis zum Kochpunkte des

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

Chlorierungsmittels hauptsächlich chlorfreie, schwerlösliche Condensationsproducte (Dinaphtoxanthone?) liefern, kann das Chlorid der Säure vom Schmelzpunkte 216°, ohne Zersetzung zu erleiden, andauernd auf 80° erhitzt werden.

Dass die ββ-Oxynaphtoesäure Besonderheiten der Structur aufweisen dürfte, ist schon wiederholt ausgesprochen worden.

So hat v. Kostanecki[1] auf die bemerkenswerte Thatsache hingewiesen, dass von den beiden β-Oxynaphtoesäuren gerade diejenige die beständigere sei (die Säure vom Schmelzpunkte 157° geht bekanntlich schon beim Kochen mit Wasser in β-Naphtol über), welche beide Substituenten in der β-Stellung enthält, wo doch die $\beta_1\beta_2$-Derivate ganz allgemein für sehr unbeständig gelten.

Möhlau[2] hat dann auf die gelbe Farbe der Säure und der aus ihr durch Substitution des Carboxylwasserstoffes entstehenden Derivate hingewiesen und derselben, namentlich auch in Hinblick auf ihr von V. Meyer und Regensdorffer[3] studiertes, auffällig großes Esterificationsvermögen, die Formel einer Dihydroketonaphtoesäure

CH_2 — CO — CCOOH — CH

zugeschrieben, nachdem bereits Wilcke[4] durch Behandeln der Säure mit Phenylhydrazin zu einer Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure gelangt war, deren Bildung sich nach Schöpff und Wilcke[5] auf das primäre Entstehen eines Hydrazons zurückführen lässt:

CH_2, $C = N—NHC_6H_5$, COOH = NH $+ NH_3$, COOH

[1] Ber., 25, 1642 (1892).
[2] B., 28, 3100 (1895).
[3] B., 28, 189 (1895).
[4] Inaug.-Dissertation, Rostok, 1895, S. 27 bis 36.
[5] B., 29, 267 (1896).

Armstrong wiederum befürwortet[1] die orthochinoide Formel:

C = O
OH
C = C
OH,

welche besonders gut die leichte Esterificierbarkeit der Säure und die gelbe Farbe der Lösung dieses Esters in Alkali erklären soll.

Keiner dieser Forscher gibt indessen eine Erklärung dafür, warum gerade diese Säure, und zwar nur diese zur Ketisierung, beziehungsweise zur Bildung gefärbter Derivate befähigt ist.

Bevor auf diese Frage eingegangen werden soll, seien die Beobachtungen über die Reaction von $SOCl_2$ mit den Oxynaphtoesäuren angeführt:

α-Oxynaphtoesäure

OH
—COOH.

Beim vorsichtigen Erwärmen (auf höchstens 50°) wird die Säure in ein Chlorid übergeführt, das im Exsiccator zu einer krümeligen Krystallmasse erstarrt, die sich leicht in Methylalkohol löst. Der in üblicher Weise isolierte Ester krystallisierte aus verdünntem Methylalkohol in feinen, farblosen Nadeln, die den von Schmitt und Burkard[2] angegebenen Schmelzpunkt 78° besaßen. Das noch nicht beschriebene Amid bildet aus Methylalkohol kleine, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 190°.

β-Oxynaphthoesäure

COOH
—OH

zeigte ein vollkommen analoges Verhalten. Der Methylester: Schmelzpunkt 77° (Schmitt und Burkard 76°) und das

[1] Proc. chem. soc., XII, 42 (1896).

[2] B., 20, 3100 (1887).

Amid: Schmelzpunkt 186 bis 188° (Gattermann[1] 186°) sind vollkommen farblose Substanzen.

$\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoesäure

—COOH
—OH.

Diese Säure wird viel rascher als ihre Isomeren durch Thionylchlorid in Lösung gebracht. Das Chlorid bildet intensiv citronengelbe Nadeln, die bei 192° unter Dunkelfärbung schmelzen. Der Methylester bildet schwach gelbe, lange Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Er schmilzt bemerkenswerterweise niedriger als der Äthylester, bei 72°. Für den Äthylester fand Rosenberg[2] Schmelzpunkt 85°. Das Amid bildet lange, schöne, gelbe Nadeln, die bei 188° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. (Rosenberg, Schmelzpunkt 185°.) Sowohl die Ester, als auch das Amid geben eine intensive blaugrüne Eisenreaction.

Sieht man von der unwahrscheinlichen Formel Armstrongs ab, so bleibt für die Erklärung der Ausnahmsstellung der Säure vom Schmelzpunkte 216° nur die Annahme eines leichten Überganges derselben in die tautomere Dihydroketoform, wie sie von Möhlau und Schöpff gemacht wurde.

Bei näherer Betrachtung der drei isomeren Säuren zeigte es sich nun, dass bei der α-Oxynaphtoesäure die Umlagerung zu einer Ketonsäure

C=O
COOH
H

führen würde, eine Reaction, für die sich kein Analogon findet. Eine derartige Säure würde übrigens auch nicht gefärbt sein.

[1] Ann., 244, 75 (1888).
[2] B., 25, 3635 (1892).

Die β-Oxynaphtoesäure könnte dagegen in der tautomeren Form

COOH
C = O
CH_2

auftreten. Aber auch diese Dihydroketocarbonsäure kann keinen Farbstoffcharakter zeigen.

Dagegen besitzt die tautomere Form der Säure vom Schmelzpunkte 216°

CH_2
C=O
—COOH

eine parachinoide Structur und eine saure Methylengruppe.[1] Hierin dürfte die Erklärung für ihre gelbe Farbe liegen.

5. Thionylchlorid als oxydierendes Agens.

Wie ich gezeigt habe,[2] wird Mandelsäure durch $SOCl_2$ quantitativ unter Bildung von Benzaldehyd gespalten. Wenn die a. a. O. gegebene Erklärung für diese Reaction richtig ist, dass das mit negativen Gruppen übersättigte α-Kohlenstoffatom des zuerst gebildeten Schwefligsäureesters, beziehungsweise Chlorids Kohlenoxydgas und regeneriertes Thionylchlorid abspaltet:

$$C_6H_5-C\begin{cases}OSOCl\\H\\COCl\end{cases} = C_6H_5-C\begin{cases}O\\H\end{cases} + SO\begin{cases}Cl\\Cl,\end{cases} \quad CO$$

so ist zu erwarten, dass eine Substanz, in welcher der tertiäre Wasserstoff durch einen negativen Rest vertreten wird, a fortiori einen analogen Zerfall erleiden müsste, das Reactionsproduct wäre dann natürlich ein Keton. Der Versuch hat denn auch diese Voraussagen erfüllt.

---

[1] Über den auxochromen Charakter saurer Methylengruppen siehe Feuerstein und Kostanecki, B 32, 1029 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, 22, 441 (1901).

Wird Diphenylglycolsäure

$$\bigcirc - C \begin{cases} OH \\ C_6H_5 \\ COOH \end{cases}$$

mit Thionylchlorid zusammengebracht, so geht sie unter lebhafter Reaction in Lösung. Das nach dem Absaugen des Schwefligsäurechlorids zurückbleibende Öl wurde in Alkohol aufgenommen, nach dessen Verdunsten ein farbloser Sirup zurückblieb, der nach dem Impfen mit einer Spur festen Benzophenons vollständig zu einer weißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte 46° erstarrte. Durch Darstellung des Oxims und des Hydrazons wurde noch weiter die Identität des entstandenen Ketons identificiert, das sich, analog dem Vorgange bei der Mandelsäure, nach der Gleichung:

$$\bigcirc - C \begin{cases} OSOCl \\ C_6H_5 \\ COCl \end{cases} = \bigcirc - C \begin{cases} O \\ C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} SO \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \\ CO \end{matrix}$$

Benzophenon

gebildet hat.

6. Constitutionsbestimmungen mittels Thionylchlorid.

Die Eigenthümlichkeit, in Parastellung zum Carboxyl negativ substituierter, aromatischer Säuren mit $SOCl_2$ nicht zu reagieren, kann gelegentlich für Constitutionsbestimmungen verwertet werden. Ich bin Herrn Prof. Dr. Herzig in Wien zu großem Danke verpflichtet, weil er mir durch Überlassung einiger von ihm neu dargestellten Phloroglucinderivate Gelegenheit gegeben hat, die Thionylchloridmethode nach dieser Richtung hin zu erproben.

Während natürlich die Phloroglucincarbonsäure

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ HO - \bigcirc - OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

sich als resistent gegen das Reagens erwiesen hat, wird der Trimethyläther

$$\text{Benzolring mit } OCH_3 \text{ (oben)}, CH_3O \text{ (links)}, -OCH_3 \text{ (rechts)}, COOH \text{ (unten)}$$

schon bei Zimmertemperatur rasch in ein krystallisierendes Chlorid umgewandelt, aus dem ein sirupöser Methylester erhalten wurde, der lang flüssig blieb, endlich aber vollkommen erstarrte und, aus Chloroform und nachher aus verdünntem Äthylalkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 67 bis 70° zeigte, den Herzig bereits für das auf anderem Wege dargestellte Präparat ermittelt hatte.

War bei diesem Körper die Constitution eindeutig bestimmt und nur die Thatsache, dass das alkylierte Product im Gegensatze zur Stammsubstanz glatt reagierte, als Bestätigung der mehrfach erwähnten Regel willkommen, so konnte bei einer Monomethylphloroglucincarbonsäure, die von Herzig und Wenzel[1] beschrieben wurde und deren Constitution nach einer Privatmittheilung von Prof. Herzig höchstwahrscheinlich durch die Formel:

$$\text{Benzolring mit } OCH_3 \text{ (oben)}, HO \text{ (links)}, OH \text{ (rechts)}, COOH \text{ (unten)}$$

wiedergegeben wird, durch ihre Reactionsfähigkeit mit $SOCl_2$ bewiesen werden, dass sie factisch als Dioxyanissäure und nicht als die isomere Methoxyresorcylsäure aufzufassen sei.

Die Herzig-Wenzel'sche Säure reagiert sehr leicht mit Thionylchlorid und zeigt dabei das Verhalten einer echten Salicylsäure, insoferne als ihr Chlorid Erhitzen über 50° nicht

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 228 (1901).

verträgt. Bei vorsichtig geleiteter Operation erhält man nur sehr geringe Verharzung und in der Hauptmenge den von Herzig und Wenzel beschriebenen, bei 114 bis 116° schmelzenden Methylester, der aus Aceton leicht zu reinigen ist, noch schöner aber nach der von Herzig und Wenzel angegebenen Methode, durch Lösen in concentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhalten wird.

Die Thionylchloridreaction lässt sich auch noch für eine andere Gruppe von Constitutionsbestimmungen verwerten.

Während nämlich Dicarbonsäuren mit einer normalen Kette von 4 oder 5 Gliedern, wie Bernsteinsäure und Kampfersäure in ihre Anhydride verwandelt werden, geben die Säuren mit längerer Kette (Sebacinsäure, Korksäure) unter dem Einflusse des Schwefligsäurechlorids die entsprechenden Dichloride.

Es galt nun, die Grenze der Kettenlänge zu bestimmen, bei der die Anhydridbildung nicht mehr eintritt.

Es hat sich nun gezeigt, dass, während die Kampfersäure

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & \text{———} & CH{-}COOH \\ \mid \quad CH_3 & \searrow & \mid \\ & & C \\ \mid \quad CH_3 & \nearrow & \mid \\ CH_2 & \text{———} & CH_2{-}COOH \end{array}$$

noch glatt anhydrisiert wird, die 3, 4-Dibromadipinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ \mid \\ CHBr \\ \mid \\ CHBr \\ \mid \\ CH_2{-}COOH \end{array}$$

das Dichlorid liefert.

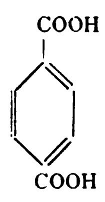
Die zu dem Versuche benützte Dibromadipinsäure war aus Hydromuconsäure durch Bromieren in Eisessiglösung dargestellt worden. Sie schmolz bei 196° unter Zersetzung, löste sich leicht beim Kochen in $SOCl_2$ und gab ein flüssiges Chlorid, das beim Übergießen mit Methylalkohol quantitativ den in prächtigen Nadeln krystallisierenden Dimethylester liefert.

Schmelzpunkt 84°. Rupe, der diesen Ester durch Bromieren des Hydromuconsäureesters in Chloroformlösung erhalten hat,[1] gibt für sein nicht besonders gereinigtes Product den Schmelzpunkt 78°. Ich habe mich indessen überzeugt, dass auch auf diese Weise dargestellter Ester nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den höheren Schmelzpunkt besitzt.

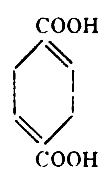
Es lässt sich daher dieses Kriterium zur Entscheidung, ob eine gesättigte Dicarbonsäure eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen oder eine kürzere besitzt, verwerten, während die Reaction von Oddo und Manuelli[2] bekanntlich zwischen 1,4- und 1,5-Dicarbonsäuren zu unterscheiden gestattet.

7. Chloridbildung der Δ-1,4-Dihydroterephtalsäure.

Während die Terephtalsäure



der Chloridbildung hartnäckig Widerstand leistet, lassen sich, wie oben gezeigt wurde, die Substitutionsproducte derselben glatt in die Chloride verwandeln. Es war nun interessant, zu untersuchen, wie sich eine partiell hydrierte Säure verhalten werde. Voraussichtlich musste mit dem Verschwinden einer Doppelbindung auch die Resistenz der Säure aufhören. Die untersuchte Δ-1,4-Dihydroterephtalsäure



ist denn auch sehr leicht in $SOCl_2$ löslich. Das in üblicher Weise erhaltene Chlorid lieferte mit Methylalkohol den von

---

[1] Ann., 256, 20 (1890).

[2] Atti della R. etc. dei Lincei (5), V 2, 264. — H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 19, 722 (1898).

Baeyer[1] beschriebenen Dimethylester: schöne glänzende Krystalle, die, nach dem Vorschlage von Stohmann und Kleber wiederholt aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 128° zeigten, leicht in langen Nadeln sublimierten und in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali beim Erwärmen die charakteristische Gelbfärbung aufwiesen.

Man kann mittels dieser Methode die rohe Dihydroterephtalsäure sehr leicht reinigen, indem man nach dem Digerieren mit Thionylchlorid von der ungelöst gebliebenen Terephtalsäure abfiltriert.

8. Acyclische Verbindungen mit conjugierten Doppelbindungen.

Um zu entscheiden, ob das eigenthümliche Verhalten der in der Stellung 4 negativ substituierten aromatischen Säuren dem besonderen Charakter des Benzolringes zuzuschreiben sei, habe ich bereits in einer früheren Mittheilung[2] zwei Versuche angeführt, bei denen Substanzen in Anwendung kamen, in denen die conjugierte Doppelbindung nur zur Hälfte dem Benzolkerne angehörte, Orthocumarsäure:

C—OH
CH—CH = CH—COOH

oder sich in einem Pyridinringe befand, α'-Oxynicotinsäure:

CH
CH C—COOH.
HO—C
N

Der erstere Versuch war insoferne nicht rein, als zwar keine Chloridbildung eintrat, eine Reaction unter dem Einflusse des Thionylchlorids aber immerhin stattfand. Dass anderseits die Oxynicotinsäure sich glatt chlorieren ließ, konnte durch den Einfluss des direct benachbarten negativen Stickstoffes erklärt werden, der um so energischer zu wirken imstande ist, als er

[1] Ann., 251, 271.

[2] Monatshefte für Chemie, 22, 440 (1901).

einerseits noch durch ein Molecül Salzsäure (die sich im Verlaufe der Reaction addieren wird) stärker negativiert wird, anderseits ganz unmittelbar an das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom gebunden ist; die anderen »Ortho« - Substituenten wirken, soweit nicht auch räumliche Verhältnisse in Betracht kommen, nur mittelbar, durch die Plasticität des zwischenliegenden C-Atoms.

Nachdem nun in der vorliegenden Studie gezeigt worden ist, dass die Terephtalsäure durch Substitution in gleicher Weise reactiv wird, wie die Paraoxybenzoesäure, sowie dass durch die Aufhebung einer Doppelbindung die Substanz ihrer Resistenz gegen $SOCl_2$ verliert, schien es sehr wünschenswert, in ähnlicher Weise constituierte acyclische Substanzen zu untersuchen.

Ist das besondere Verhalten der betreffenden Substanzen unabhängig von der Benzolform, so müssen sich folgende Sätze bewahrheiten:

1. Substitution innerhalb der conjugierten Doppelbindung durch einen negativen Substituenten macht die Substanz reactionsfähig.

2. Ebenso muss das besondere Verhalten der conjugierten Doppelbindung verschwinden, wenn partielle Hydrierung erfolgt.

3. Tritt an die Stelle des einen Carboxyls eine weniger negative Gruppe, so wird die Substanz der Chlorierung zugänglich.

4. Ein Körper dagegen von der Constitution der Muconsäure muss der Einwirkung des Schwefligsäurechlorids widerstehen.

Ad 1. Eine Substanz, welche die entsprechende Constitution besitzt, ist die Dichlormuconsäure, in welche die substituierenden Cl-Atome, aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel

```
COOH
 |
HC
  \\
   C—Cl
   |
   C—Cl
  //
HC
 |
COOH
```

entsprechend in analoger Stellung sich befinden, wie die entsprechenden Substituenten in der Nitro- und Oxyterephtalsäure:

```
     COOH            COOH
      |               |
      C               C
    /   \\          /   \\
   |     C—NO2     |     C—OH
   |     |         |     |
   |     CH        |     CH
    \\  //          \\  //
      C               C
      |               |
     COOH            COOH.
```

Die α-Dichlormuconsäure wurde in bekannter Weise aus Schleimsäure dargestellt; die Ausbeute betrug knapp 25%. Thionylchlorid löst die Säure in kurzer Zeit auf und liefert ein festes Chlorid, aus dem der in großen Blättchen krystallisierende Dimethylester erhalten wurde. Schmelzpunkt 156°, conform den Angaben von Rupe.[1]

Ad 2. Untersucht wurde als Gegenstück zur Dihydroteresäure die $\Delta\beta\gamma$-Dihydromuconsäure, deren Darstellung aus der Dichlormuconsäure nach Ruhemann und Blakemann[2] leicht mit guter Ausbeute gelingt.

Die Dihydromuconsäure:

```
   COOH
   |
  HC—H
     \
      CH
      ||
      CH
     /
  HC—H
   |
   COOH
```

reagiert sehr leicht mit $SOCl_2$. Das flüssige Chlorid wurde mit Methylalkohol übergossen und der entstandene Dimethylester, in üblicher Weise isoliert, als schwach riechendes Öl erhalten, das in der Kältemischung zu langen Nadeln erstarrt, die bei

[1] Ann., 256, 8.
[2] Soc., 57, 371 (1890).

circa 5° schmelzen. Siedepunkt: 255 bis 260°. Mit concentriertem Ammoniak übergossen, löste sich der Ester rasch auf, und als nach eintägigem Stehen die Lösung stark eingeengt wurde, krystallisierte das Dihydromuconsäureamid[1] vom Schmelzpunkte 210° (unter Zersetzung). Die Dihydromuconsäure selbst krystallisiert aus heißem Wasser in bis 4 *cm* langen Säulen vom Schmelzpunkte 195°.

Ad 3. Zur Untersuchung gelangte die leicht zugängliche Piperinsäure:

$$CH_2\langle\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}C_6H_3-CH=CH-CH=CH-COOH.$$

Dieser Körper löst sich sehr rasch schon bei geringem Erwärmen. Das entstehende Piperinsäurechlorid bildet gelbliche Nadeln, die bei 180° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Der noch nicht beschriebene Methylester ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in kleinen gelben Körnern und Blättchen vom Schmelzpunkte 140°.

Methoxylbestimmung: 0·281 *g* gaben 0·277 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$	Gefunden
CH_3O	13·34	13·03

Ad 4. Einwirkung von Thionylchlorid auf Muconsäure:

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ CH\\ \|\\ CH\\ |\\ CH\\ \|\\ CH\\ |\\ COOH.\end{matrix}$$

[1] Soc., 57, 371 (1890).

Zur Darstellung der Muconsäure wurde βγ-Dibromadipinsäure in kalte, concentrierte, wässerige Kalilauge eingetragen. Die Lösung erwärmt sich stark und färbt sich gelb. Nach einer Minute säuert man mit Salzsäure an und erhält sofort einen dichten, feinkrystallinischen, farblosen Niederschlag der Muconsäure, der abgesaugt und mit siedendem Wasser wiederholt ausgewaschen wird. Der Schmelzpunkt der Muconsäure (im geschlossenen Capillarröhrchen bestimmt) liegt bei 261°.

Übergießt man den Dibromadipinsäureester mit wässeriger Kalilauge, so löst er sich langsam auf und wird verseift. Beim Ansäuern fällt reine Muconsäure aus.

Aber die Empfindlichkeit der Dibromadipinsäure ist selbst gegen Soda gleich groß. Löst man den Methylester in Methylalkohol und tropft die entsprechende Menge Sodalösung zu, so fällt sofort der Muconsäureester aus, der nach dem Waschen mit Wasser vollkommen bromfrei ist und bei 157° schmilzt. Es ist dieses Verhalten des Dibromadipinsäureesters vollkommen analog dem von mir geschilderten[1] des Brombernsteinsäureesters.

9. Einwirkung von Thionylchlorid auf Muconsäure.

Während die weiter oben beschriebenen Substanzen glatt und rasch durch $SOCl_2$ gelöst und in die entsprechenden Chloride verwandet werden, zeigt sich die Muconsäure gegen dieses Reagens vollkommen resistent. 1 *g* Substanz, 18 Stunden lang mit 30 *g* Thionylchlorid erhitzt, war fast vollständig ungelöst geblieben. Nach dem Entfernen des $SOCl_2$ wurde der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht, filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der sehr geringe Rückstand war größtentheils in Soda löslich und bestand aus Muconsäure. Ungelöst blieb nur eine winzige Menge von bräunlich gefärbten Krystallen, die nach dem Waschen mit Soda und Wasser auf der Thonplatte getrocknet wurden. Ihre geringe Menge gestattete eben nur, den Schmelzpunkt (145°) und den beträchtlichen Chlorgehalt zu constatieren.

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 424 (1901).

Die Muconsäure verhält sich also der Terephtalsäure vollkommen gleich. Damit ist auch der Beweis geliefert, dass die oftmals angeführte Regelmäßigkeit in den Reactionsverhältnissen der Körper mit conjugierten Doppelbindungen nicht auf Benzolderivate beschränkt ist, vielmehr eine Besonderheit der Atomgruppierung:

$$R—C = CH—CH = CH—COOH$$

darstellt.

Über die Umlagerung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin

von

Karl Wilhelm Frey und **Robert Hofmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Curtius und Försterling über die Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline[1] unternahmen wir es auf Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben, die Einwirkung verschiedener Säuren auf Dimethylketazin zu untersuchen.

Die Genannten fanden, dass sich aus Dimethylketazin (Bisdimethylazimethylen) $(CH_3)_2=C=N-N=C=(CH_3)_2$ unter dem Einflusse von Maleïnsäure das maleïnsaure Salz des isomeren Trimethylpyrazolins bildet, aus dem durch Alkali das (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin abgeschieden werden kann.

Die Umlagerung vollzieht sich, indem ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Ketazins an den Stickstoff wandert und an Stelle der doppelten Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom eine einfache tritt:

```
CH3—C—CH3              CH3—C—CH2
    ||                     ||  |
    N  C(CH3)2    =        N  C(CH3)2
     \//                    \/
      N                     NH
```

Es lag nun die Frage nahe, ob außer der Maleïnsäure auch andere Säuren diese Umlagerung bewirken könnten und ob

[1] Ber. der deutsch. chem. Ges., J. 27, Bd. I, S. 770.

diese Fähigkeit von bestimmten Eigenschaften der Säuren oder der Art der Anwendung derselben abhängig sei.

So unternahmen wir es, die Einwirkung einiger organischer Säuren auf das Ketazin zu prüfen und fanden, dass auch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Essigsäure umlagernd wirken.

Auch die anorganischen Säuren, Borsäure, Metaphosphorsäure und krystallisierte Orthophosphorsäure, ergaben eine Umlagerung.

Diese genannten Säuren kamen nicht in gelöstem Zustande, sondern als solche in Anwendung.

Dagegen erhielten wir bei der Einwirkung wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelsäure kein Trimethylpyrazolin.

Die Ergebnisse dieser Versuche ließen die Vermuthung aufkommen, dass wässerige Lösungen von Säuren nicht umlagern könnten, weshalb wir nochmals Oxalsäure und Weinsäure in wässerigen Lösungen auf das Ketazin einwirken ließen.

Oxalsäurelösung gab kein Trimethylpyrazolin, sondern spaltete, gleich den verdünnten anorganischen Säuren, das Dimethylketazin in Aceton und Hydrazin. Mit wässeriger Weinsäurelösung trat zum größeren Theile Spaltung, zum kleineren jedoch Umlagerung ein.

Aus letztgenannten Versuchen ist also ersichtlich, dass der elektrolytische Dissociationsgrad der Säuren von großem Einflusse auf die Umlagerungsfähigkeit derselben ist; dass also diejenigen Säuren, welche in wässeriger Lösung fast vollständig elektrolytisch gespalten sind, keine Umlagerung bewirken, die Fähigkeit, umzulagern, demnach nur den nicht dissociierten Säuremolecülen zukommt.

Zur Bestätigung dieses Satzes untersuchten wir noch, wie sich eine von jenen starken Säuren, welche in wässeriger Lösung infolge der fast vollständigen Dissociation nicht umgelagert hatten, gegen Dimethylketazin in einem Lösungsmittel von geringer spaltender Wirkung verhalten würde. Wir wählten zu diesem Versuche Chlorwasserstoffgas und Toluol als Lösungsmittel. Thatsächlich verhielt sich das trockene

Chlorwasserstoffgas unter diesen Verhältnissen wie die ungelösten Säuren.

Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass bei dem Versuche von Franke über die Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylketazin[1] alkoholische Salzsäure glatte Spaltung in Hydrazinchlorhydrat bewirkte. Dieses Resultat stimmt mit unserer Annahme ebenfalls vollkommen überein, da sich Alkohol als Lösungsmittel in Bezug auf dissociierende Wirkung sehr ähnlich dem Wasser verhält.

Aus unseren Versuchen scheint also hervorzugehen, dass den Säuren im allgemeinen die Eigenschaft zukommt, Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin umzulagern; das Eintreten der Umlagerung ist aber gebunden an die Anwendung der Säure im ungelösten Zustande oder gelöst in einem wenig dissociierenden Lösungsmittel, während in wässerigen Lösungen nur die Säuren, welche zum geringen Theile in Ionen gespalten sind, Umlagerung bewirken. Es kommt also, wie schon oben bemerkt, die Fähigkeit, umzulagern, nur den nicht dissociierten Säuremolecülen zu.

Experimentelles.

Bevor wir an die Darstellung unserer Versuche gehen, sei noch bemerkt, dass wir den eingangs erwähnten Versuch von Curtius und Försterling über die Umlagerung von Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin mit Maleïnsäure vergleichshalber wiederholten und zu dem gleichen Resultate gelangten.

Eine so starke Einwirkung der Säure auf das Ketazin, wie die der Maleïnsäure, konnten wir bei den Versuchen mit den anderen Säuren, soweit eine Beobachtung überhaupt möglich war, nicht constatieren; annähernd noch bei der Einwirkung von Oxalsäure.

Einwirkung von fester Oxalsäure auf Dimethylketazin.

10 *g* Dimethylketazin, welches wir uns in der von Curtius und Zinkeisen[2] angegebenen Weise aus Hydrazinsulfat und

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, S. 581.

[2] Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 315.

Aceton darstellten, wurden mit der äquimolecularen Menge pulverisierter krystallisierter Oxalsäure zusammengebracht: es bildete sich nach circa 3 Minuten, ohne dass eine Erwärmung, wie bei der Einwirkung von Maleïnsäure, zu bemerken war, eine weiße gelatinöse Masse. Diese wurde am Rückflusskühler im Wasserbade noch so lange erwärmt, bis der Geruch nach dem Ketazin verschwunden war (etwa eine Stunde), und hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht, um das entstandene Trimethylpyrazolin freizumachen. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, welches durch Äther von der wässerigen Lösung getrennt, über Pottasche getrocknet und nach Abdunsten des Äthers unter vermindertem Drucke destilliert wurde.

Bei 12 bis 13 *mm* Druck gieng ein kleiner Vorlauf von 42 bis 52°, die Hauptmenge von 52 bis 54° über. Die bei 52 bis 54° übergegangene farblose Flüssigkeit musste also dem Siedepunkte nach (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin sein, da Curtius und Zinkeisen für dasselbe bei 14 *mm* Druck einen Siedepunkt von 57 bis 59° angeben[1] und Dimethylketazin bei 13 *mm* Druck schon bei 32 bis 36° siedet. Die Ausbeute betrug 5 *g*.

Da der Siedepunkt des Vorlaufes zwischen den Siedepunkten des Dimethylketazins und des Trimethylpyrazolins liegt, so besteht kein Zweifel, dass derselbe ein Gemenge der beiden Substanzen war. Auch bei nochmaligem Destillieren ließ er sich noch nicht vollkommen in seine Componenten trennen.

Zur Identificierung des erhaltenen Umlagerungsproductes wurde das Benzoylderivat des Trimethylpyrazolins in der von Wirsing[2] angegebenen Weise dargestellt.

Benzoyl-Trimethylpyrazolin ($C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$).

Eine ätherische Lösung von Trimethylpyrazolin wurde mit der äquimolecularen Menge von Benzoylchlorid, gelöst in Äther, versetzt, wobei sich unter starker Erwärmung die Benzoylverbindung bildete. Nach mehrmaligem Umkrystalli-

[1] Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 316.

[2] Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50, S. 548.

sieren aus Alkohol wurde das Benzoyl-Trimethylpyrazolin in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 236° erhalten.

0·1093 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 12·3 cm^3 feuchten N bei 22° C. und 758 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N........	12·71	12·96

Trimethylpyrazolinchlorhydrat ($C_6H_{12}N_2.HCl$).

Diese Verbindung wurde gleichfalls nach Wirsing[1] dargestellt.

Ein Theil des Umlagerungsproductes wurde in wenig getrockneten Äthers gelöst und Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, wobei das Chlorhydrat als dicker weißer Niederschlag ausfiel.

Das Product wurde durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von Wirsing angegebenen (170°) überein.

0·1429 *g* der Substanz gaben 0·1361 *g* AgCl, entsprechend 0·0337 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}N_2.HCl$
Cl.........	23·58	23·86

Wenn die untersuchte Verbindung wirklich das Chlorhydrat des Trimethylpyrazolins war, so musste ihr auch die Eigenschaft zukommen, beim Kochen mit Säuren sich nicht zu verändern. Wir überzeugten uns durch einen Versuch von dieser Eigenschaft, indem wir das Chlorhydrat längere Zeit am Rückflusskühler mit ziemlich concentrierter Salzsäure zum Kochen erhitzten. Nach dem Eindampfen zur Trockene und

[1] Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50, S. 547.

Reinigen der Substanz blieb nur unverändertes Trimethylpyrazolinchlorhydrat zurück, wie aus dem Schmelzpunkte und der Chlorbestimmung ersichtlich wurde.

0·0766 *g* der Substanz gaben 0·0745 *g* AgCl, entsprechend 0·0184 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}N_2.HCl$
Cl	24·07	23·86

Es war also keine Spaltung in Hydrazinchlorhydrat eingetreten.

Von der Darstellung des Chlorhydrates wurde bei den übrigen Umlagerungsversuchen abgesehen, da wir glaubten, uns bei der sonstigen Analogie der Umlagerungsproducte mit der Darstellung des Benzoylderivates als Identitätsnachweis begnügen zu können.

Einwirkung von Bernsteinsäure.

Der Versuch wurde in analoger Weise wie bei der Umlagerung mit Oxalsäure durchgeführt. 8 *g* Dimethylketazin wurden mit der äquimolecularen Menge pulverisierter Bernsteinsäure zusammengebracht, wobei in der Kälte noch keine Anzeichen einer Reaction bemerkt werden konnten. Erst beim Erwärmen im Wasserbade ließ sich eine Einwirkung der Säure an dem Gelbfärben der Flüssigkeit erkennen. Nach beinahe zweistündigem Erhitzen wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und getrocknet.

Nach Abdunsten des Äthers gieng bei 13 *mm* Druck wieder von 44 bis 50° ein Vorlauf und von 50 bis 53° (Hauptmenge 52 bis 53°) die Hauptfraction über. Die Ausbeute betrug 4·5 *g*.

Der Siedepunkt der erhaltenen Substanz stimmte also mit dem bei der Umlagerung mit Oxalsäure für das Trimethylpyrazolin beobachteten überein. Dass der Körper wirklich Trimethylpyrazolin sei, bewies das auf dieselbe Weise wie bei dem vorhergehenden Versuche dargestellte Benzoylderivat. Mit

Benzoylchlorid versetzt, gab der erhaltene Körper wieder ein Product, welches in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 236° auskrystallisierte und die auf Benzoyl-Trimethylpyrazolin berechnete Menge Stickstoff enthielt.

0·1184 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 13·2 *cm*³ N bei 21° C. und 754 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N	12·58	12·96

Einwirkung von fester Weinsäure.

Der Versuch wurde wieder genau so wie die beiden vorhergehenden ausgeführt.

8 *g* Dimethylketazin wurden mit pulverisierter Weinsäure drei Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei wir dieselben Beobachtungen wie bei der Einwirkung von Bernsteinsäure machten. Die Flüssigkeit wurde dann zur Abscheidung der Base alkalisch gemacht und weiter, wie früher angegeben, behandelt.

Bei der Destillation gieng bei 12 bis 13 *mm* Druck wieder ein Vorlauf von 40 bis 51°, die Hauptmenge von 51 bis 55° über. Diese zweite Fraction zeigte also denselben Siedepunkt wie das mit Oxalsäure und Bernsteinsäure erhaltene Trimethylpyrazolin und betrug circa 4 *g*.

Zum Beweise der erfolgten Umlagerung wurde wieder versucht, das Benzoylderivat darzustellen.

Die bei 51 bis 55° übergegangene Flüssigkeit vereinigte sich wieder mit Benzoylchlorid zu einem schön auskrystallisierenden Körper, der durch den Schmelzpunkt von 236° und den Stickstoffgehalt sich als identisch mit Benzoyl-Trimethylpyrazolin erwies.

0·1044 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 12·3 *cm*³ N bei 23° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N.........	13·03	12·96

Einwirkung von Essigsäure.

Bei diesem Versuche ließen wir auf 1 Molecül (8 *g*) des Ketazins mehr als 2 Molecüle (18·5 *g*) Eisessig einwirken und machten beim Erwärmen die gleichen Beobachtungen wie bei den zwei vorhergehenden Versuchen.

Nach zweistündiger Einwirkung der Essigsäure resultierte eine Flüssigkeit, welche bei der fractionierten Destillation unter 12 bis 13 *mm* Druck einen kleinen Vorlauf von 47 bis 52° gab, deren Hauptmenge aber wieder von 52 bis 55° übergieng (Ausbeute 4 *g*).

Außerdem blieb noch eine kleine Menge einer gelblichen Flüssigkeit zurück, welche von 100 bis 104° überdestillierte, jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde (es war dies der einzige Versuch, bei welchem wir eine höher siedende Fraction erhielten). Auch diesmal erwies sich die Hauptmenge als Umlagerungsproduct, indem sie abermals Benzoyl-Trimethylpyrazolin (Schmelzpunkt 236°) lieferte.

0·2558 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 28·3 cm^3 N bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N	12·47	12·96

Einwirkung von Borsäure.

15 *g* Dimethylketazin gaben, mit 17 *g* pulverisierter Borsäure 4 bis 5 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit Kalilauge alkalisch gemacht, wieder Trimethylpyrazolin. Eine Einwirkung in der Kälte konnte bei diesem Versuche gleichfalls nicht bemerkt werden; erst an dem Eintreten einer gelben Färbung der Flüssigkeit ließ sich die Reaction erkennen.

Der Reactionsverlauf war also der gleiche wie bei den unmittelbar vorhergehenden Versuchen, die Ausbeute aber etwas geringer.

Bei der Destillation unter 14 *mm* Druck erhielten wir wieder einen kleinen Vorlauf von 45 bis 50° und eine Hauptfraction von 50 bis 58°. Diese fast farblose Flüssigkeit war Trimethylpyrazolin. Es gab mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°.

0·1301 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 15·25 *cm*³ N bei 29° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N	12·74	12·96

Einwirkung von Metaphosphorsäure.

Bei dreistündigem Erhitzen von 15 *g* Dimethylketazin mit 25 *g* glasiger Metaphosphorsäure und weiterem Behandeln des Kolbeninhaltes, wie bei den früheren Versuchen angegeben, erhielten wir ein Flüssigkeitsgemenge, welches sich bei der fractionierten Destillation unter 13 bis 14 *mm* Druck in eine Fraction von 44 bis 53° und eine zweite von 53 bis 60° trennen ließ.

Diese zweite Fraction, welche aber diesmal kleiner als bei den vorhergehenden Versuchen war, lieferte mit Benzoylchlorid wieder Benzoyl-Trimethylpyrazolin (Schmelzpunkt 236°).

0·1104 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 12·2 *cm*³ N bei 21° C. und 758 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N	12·54	12·96

Einwirkung von krystallisierter Orthophosphorsäure.

Auch bei der Einwirkung von krystallisierter Orthophosphorsäure ließ sich eine Umlagerung des Dimethylketazins nachweisen.

20 *g* des letzteren, mit der äquimolecularen Menge krystallisierter Orthophosphorsäure 6 bis 7 Stunden im Wasserbade erwärmt, lieferten ein Product, welches, bei 16 bis 17 *mm* Druck destilliert, eine Fraction von 40 bis 58° und eine zweite von 58 bis 68° gab. Die erste Fraction lieferte, nochmals destilliert, noch etwas Trimethylpyrazolin; die Ausbeute an letzterem war trotzdem noch etwas geringer als bei der Umlagerung mit Metaphosphorsäure. (Wahrscheinlich liegt die Ursache dieser geringen Ausbeute darin, dass die krystallisierte Orthophosphorsäure begierig Wasser anzieht, was trotz aller Vorsicht nicht vollständig verhindert werden konnte; es war also wahrscheinlich theilweise elektrolytische Dissociation der Säure und infolgedessen zum Theile Spaltung des Ketazins eingetreten.)

Die erhaltene höher siedende Fraction, welche dem Siedepunkte nach Trimethylpyrazolin sein musste, gab auch wieder mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°.

0·2037 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 23·8 cm^3 N bei 20° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N........	13·11	12·96

Einwirkung von Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung.

12 *g* Dimethylketazin wurden mit 300 *g* einer fünfprocentigen Salzsäure 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Ketazine gegen verdünnte Mineralsäuren[1] war zu erwarten,

[1] Curtius und Thun, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 44, S. 163.

dass das Dimethylketazin unter Wasseraufnahme in seine Componenten werde gespalten werden. Unsere Aufgabe war es nun, zu untersuchen, ob verdünnte Salzsäure vielleicht theilweise Umlagerung bewirken könnte.

Zu diesem Zwecke wurde der Kolbeninhalt nach dem Erwärmen mit Kalilauge alkalisch gemacht, um das etwa entstandene Trimethylpyrazolin abzuscheiden. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieb nur Dimethylketazin, welches an seinen Siedepunkten unter vermindertem Drucke (bei 13 *mm* bei 32 bis 36°) und unter gewöhnlichem Drucke (bei circa 130°) erkannt wurde.

Trimethylpyrazolin war also keines entstanden.

Das bei diesem Versuche wiedergewonnene Dimethylketazin war demnach aus seinen Componenten rückgebildet worden. Der chemische Vorgang wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_6H_{12}N_2 + 2HCl + 2H_2O = N_2H_4.2HCl + 2C_3H_6O.$$

$$N_2H_4.2HCl + 2KOH = N_2H_4.H_2O + 2KCl + H_2O.$$

$$N_2H_4.H_2O + 2C_3H_6O = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O.$$

Das Ketazin war nicht etwa unangegriffen geblieben, sondern gespalten worden.

Wir überzeugten uns davon übrigens noch durch einen kleinen Versuch.

Wir destillierten 4 *g* Dimethylketazin mit der entsprechenden Menge der verdünnten Salzsäure; von 87 bis 100° destillierte Wasser mit Aceton über, welches leicht an dem unverkennbaren Geruche, außerdem an den charakteristischen Reactionen (Jodoformreaction und Reaction mit Nitroprussidnatrium) zu erkennen war.

Einwirkung von Bromwasserstoff in wässeriger Lösung.

Um festzustellen, dass auch durch eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff keine Umlagerung bewirkt werde, erwärmten wir 10 *g* Dimethylketazin mit 48 cm^3 einer 30procentigen wässerigen Bromwasserstoffsäure (entsprechend 14·4 *g* HBr) am Rückflusskühler im Wasserbade.

Der Versuch wurde weiter genau so wie der vorhergehende durchgeführt.

Außer dem rückgebildeten Dimethylketazin konnte kein anderes Product nachgewiesen werden, da die ganze erhaltene Flüssigkeit unter 12 bis 13 *mm* Druck schon bei 32 bis 36° und bei gewöhnlichem Druck bei 130° übergieng.

Auch von der Spaltung des Ketazins durch die wässerige Bromwasserstoffsäure überzeugten wir uns durch Destillieren von Dimethylketazin mit der verdünnten Säure und Nachweis des Acetons.

Einwirkung von Schwefelsäure.

15 *g* Dimethylketazin wurden mit 80 *g* einer 20procentigen Schwefelsäure unter Kühlung versetzt, wobei ein weißer krystallinischer Niederschlag ausfiel.

Dieser wurde nach Absaugen der Flüssigkeit zuerst gewaschen und dann einigemale aus heißem Wasser umkrystallisiert. Wir erhielten farblose Krystalle von Hydrazinsulfat.

0·5350 *g* der Substanz gaben 0·9557 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·40196 *g* H_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.H_2SO_4$
H_2SO_4	75·13	75·38

Die vom Hydrazinsulfat abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Wasser destilliert; die unter 100° übergegangene Flüssigkeit enthielt neben Wasser Aceton, welches an dem charakteristischen Geruche leicht zu erkennen war, außerdem auch die Jodoformreaction und die Reaction mit Nitroprussidnatrium gab.

Es war also auch mit verdünnter Schwefelsäure keine Umlagerung, sondern Spaltung in Hydrazin und Aceton eingetreten.

Einwirkung einer wässerigen Lösung von Oxalsäure.

Um festzustellen, ob Oxalsäure in wässeriger Lösung Dimethylketazin vollkommen spalten oder vielleicht theilweise umlagern werde, erwärmten wir vorerst 15 *g* des letzteren mit

200 *g* einer zehnprocentigen wässerigen Lösung von Oxalsäure etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler, wobei sich schon an dem Geruche nach Aceton und dem Sieden der Flüssigkeit unter 100° die Bildung desselben, also das Eintreten der Spaltung wahrnehmen ließ.

Um nun einerseits eventuell vorhandenes Trimethylpyrazolin abzuscheiden, anderseits aus den Spaltungsproducten Hydrazinhydrat und Aceton Dimethylketazin rückzubilden, versetzen wir den Kolbeninhalt mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und extrahierten die Lösung mit Äther. Das in den Äther gegangene Product war, wie sich zeigte, nur Dimethylketazin.

Bei 12 bis 13 *mm* Druck gieng die ganze Flüssigkeit von 32 bis 37° über (die Hauptmenge constant bei 32°). Dass der Körper Dimethylketazin war, bestätigte der Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke. Wir konnten also keine nachweisbaren Mengen von Trimethylpyrazolin erhalten.

Um zu beweisen, dass das Ketazin nicht etwa unangegriffen geblieben, sondern wirklich durch die wässerige Lösung von Oxalsäure in Hydrazin und Aceton gespalten worden sei, ließen wir nochmals 250 *g* einer zehnprocentigen Oxalsäurelösung auf 20 *g* Dimethylketazin, wie bei dem ersten Versuche einwirken, ohne hierauf alkalisch zu machen.

Die Lösung musste Aceton, Hydrazin als oxalsaures Salz und freie Oxalsäure enthalten.

Um das Aceton zu entfernen und nachzuweisen, destillierten wir die Flüssigkeit ab; es gieng zuerst von 87 bis 99° die Hauptmenge des Acetons mit Wasser über, dann von 100 bis 102° beinahe nur Wasser (es waren also keine merkbaren Mengen von Dimethylketazin oder freiem Hydrazinhydrat vorhanden).

Die Fraction von 87 bis 99° gab die charakteristischen Reactionen auf Aceton, welches sich übrigens schon an seinem Geruche erkennen ließ.

Der Rückstand, eine weiße Masse, wurde in Wasser gelöst und hierauf die freie Oxalsäure (durch vorsichtiges Ausfällen mit Kalkwasser bis zum Eintreten der neutralen Reaction und Filtrieren) entfernt.

Das Filtrat konnte jetzt nur mehr Hydrazin, zweifellos als oxalsaures Salz, enthalten. Um dasselbe nachzuweisen, versetzten wir einen Theil der Lösung mit Schwefelsäure; beim Einengen fiel Hydrazinsulfat aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 254° zeigte.

0·1798 *g* der Substanz gaben 0·3214 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·13489 *g* H_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.H_2SO_4$
H_2SO_4	75·02	75·38

Die Spaltung in Aceton und Hydrazin ist somit bewiesen.

Es interessierte uns aber noch, das oxalsaure Salz des Hydrazins zu untersuchen. Obwohl die Untersuchung nicht als eine abgeschlossene betrachtet werden kann, so könnte es vielleicht doch von Interesse sein, das Resultat hier anzuführen.

Wir dampften den Rest jener auf Hydrazin geprüften Lösung ein, wobei ein harter weißer Körper sich ausschied. Dieser wurde zuerst auf einer Thonplatte im Vacuum und dann an der Luft bei 100° getrocknet. Er schmilzt unscharf unter Gasentwickelung (beiläufig zwischen 144 und 147°).

Für oxalsaures Hydrazin, über welches nur wenige Angaben von Curtius und Jay[1] bekannt sind, könnte nach den bisher untersuchten Hydrazinsalzen organischer Säuren die Zusammensetzung $C_2O_4H_2.N_2H_4$ angenommen werden.

Wir fanden jedoch einen viel größeren Gehalt an Stickstoff, welcher ungefähr auf die Formel $C_2O_4H_2(N_2H_4)_2$ stimmt.

0·2233 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 73 *cm*³ N bei 15° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2O_4H_2(N_2H_4)_2$
N........	37·46	36·37

[1] Journ. für prakt. Chemie, Bd. 39, S. 41.

Dass der Stickstoffgehalt etwas zu groß gefunden wurde, könnte in dem Umstande begründet sein, dass die Substanz nicht umkrystallisiert wurde, also vielleicht durch etwas Hydrazinhydrat verunreinigt gewesen sein konnte. Nimmt man das einwertige Radical N_2H_5 an, so könnte dem Körper die Constitution

$$\begin{array}{l} COO.N_2H_5 \\ | \\ COO.N_2H_5 \end{array}$$

zukommen und er wäre das dem Diammoniumsemisulfat $(N_2H_5)_2SO_4$ entsprechende Hydrazinsalz der Oxalsäure.

Einwirkung einer wässerigen Lösung von Weinsäure.

25 *g* Dimethylketazin wurden mit einer Lösung von 34 *g* Weinsäure in 300 *g* Wasser 4 bis 5 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt.

Etwa die Hälfte der Lösung wurde nun dazu verwendet, zu untersuchen, ob eine Umlagerung stattgefunden habe. Zu diesem Zwecke wurde Kalilauge bis zum Eintreten der alkalischen Reaction zugesetzt.

Nach weiterer Behandlung der Lösung, analog den früheren Versuchen, erhielten wir ein Flüssigkeitsgemenge, welches sich bei der Destillation unter 13 bis 14 *mm* Druck in zwei Fractionen trennen ließ.

Die erste, etwas größere Fraction gieng von 35 bis 46°, die zweite von 52 bis 58° über.

Aus dem Ergebnisse dieser Destillation gieng schon hervor, dass Dimethylketazin und Trimethylpyrazolin vorhanden waren. Unter gewöhnlichem Drucke destilliert, gieng die erste Fraction von 132 bis 138° über, war also größtentheils Dimethylketazin (Siedepunkt 130°).

Die zweite Fraction gab mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°, war also Trimethylpyrazolin. Es erscheint somit als bewiesen, dass eine theilweise Umlagerung stattgefunden hat.

Um nun auch die theilweise Spaltung des Dimethylketazins nachzuweisen, wurde der Rest der im Wasserbade erwärmten Flüssigkeit destilliert und im Destillate das Aceton, welches

sich schon durch seinen Geruch erkennen ließ, noch durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen.

Der Rückstand musste nun aus weinsaurem Trimethylpyrazolin und weinsaurem Hydrazin bestehen.

Er wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge versetzt.

Das Trimethylpyrazolin schied sich aus und es bildete sich zugleich Hydrazinhydrat. Da letzteres in Äther nicht löslich ist, konnte nun das Trimethylpyrazolin durch Ausschütteln mit Äther entfernt werden.

In der wässerigen Lösung wurde jetzt das Hydrazin mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Nach dem Einengen der Flüssigkeit fiel dasselbe beim Erkalten als weißer Niederschlag aus, welcher gewaschen und umkrystallisiert wurde.

0·2694 *g* der Substanz gaben 0·4820 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·20229 *g* H_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.H_2SO_4$
H_2SO_4	75·09	75·38

Die wässerige Lösung der Weinsäure hatte also das Dimethylketazin theilweise umgelagert und theilweise gespalten.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas.

15 *g* Dimethylketazin wurden in 120 *g* Toluol gelöst, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillieren gereinigt worden war. In diese Lösung wurde $^1/_2$ Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei sich ein dicker, gelblicher Niederschlag ausschied. Das Toluol wurde hierauf abdestilliert und der Rückstand mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Nach weiterer Behandlung der Lösung, wie bei den früheren Versuchen, resultierte eine Flüssigkeit, welche, unter 13 bis 14 *mm* Druck destilliert, nach einem kleinen Vorlaufe von 40 bis 51° bei 52 bis 56° übergieng (Ausbeute 6 *g*).

Dass Trimethylpyrazolin vorlag, bewies das Benzoylderivat. Mit Benzoylchlorid wurde wieder Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236° erhalten.

0·1028 *g* der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 11·5 *cm*³ N bei 17° C. und 743 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2.CO.C_6H_5$
N........	12·69	12·96

Zum Schlusse unserer Arbeit erfüllen wir noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben, für die Theilnahme und freundliche Unterstützung unseren Dank auszusprechen, sowie Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die liebenswürdige Förderung unserer Arbeit bestens zu danken.

Über die Cinchotinsulfosäure

von

Theodor Schmid.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Die Chinaalkaloide gehen bekanntlich in concentrierter Schwefelsäure aufgelöst leicht in Sulfosäuren über. Dies gilt nicht bloß von den vier bekannteren, dem Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch von den wasserstoffreicheren, Cinchotin, Hydrochinin.

Es bestehen nebenbei auch Differenzen, die nicht unwesentlich sein dürften. So ist die Cinchotinsulfosäure ein gut krystallisierender Körper, während die sogenannte Cinchoninsulfosäure ein nicht krystallisierender Sirup ist. Dieser sonst schwer verständliche Unterschied ist in einer wesentlich verschiedenen Constitution der zwei Sulfosäuren begründet. Die letztgenannte Sulfosäure ist, wie Skraup vor kurzer Zeit als wahrscheinlich hingestellt hat und durch die gleichzeitig erscheinende Untersuchung von W. Widmar sichergestellt worden ist, überhaupt nicht eine Cinchoninsulfosäure, sondern eine additionelle Verbindung des Cinchonins mit den Elementen der Schwefelsäure, die also ganz ähnlich entsteht wie die Halogenwasserstoffadditionsverbindungen des Cinchonins.

Da nun das Cinchotin Halogenwasserstoff zu addieren nicht vermag, so kann es auch Schwefelsäure additionell nicht aufnehmen, und der als Cinchotinsulfosäure beschriebene Stoff wird voraussichtlich die Constitution einer Sulfosäure in Wirklichkeit besitzen.

Sulfosäuren des Cinchotins können in großer Zahl bestehen. Zur Führung des Constitutionsbeweises war es vor allem wichtig,

festzustellen, ob die Sulfogruppe in den Chinolinkern oder in die von Skraup sogenannte zweite Hälfte des Cinchotins eingetreten sei. Dieses war voraussichtlich durch Oxydation der Säure festzustellen.

Es war zu erwarten, dass im ersteren Falle bei der Oxydation mit Chromsäure eine Sulfocinchoninsäure $C_9H_5N.SO_3H.$ $.COOH$ entsteht, im letzterem Falle aber Cinchoninsäure $C_9H_6N.COOH$. Da letzteres in Wirklichkeit eintrifft, wäre die Frage sehr einfach erledigt gewesen, wenn das sonstige Verhalten der Cinchotinsulfosäure nicht einige Vorsicht aufgenöthigt hätte.

Diese ist im Gegensatze zu anderweitigen Beobachtungen gegen Ätzkali so beständig, dass erst in der Kalischmelze bei hoher Temperatur und bei andauernder Einwirkung die Sulfogruppe abgespalten werden kann. In saurer Lösung erfolgt die Zerlegung aber ziemlich rasch, und zwar wird in normaler Weise unter Abspaltung von Schwefelsäure Cinchotin regeneriert. Dadurch hat nun die Thatsache, dass die Cinchotinsulfosäure oxydiert in Cinchoninsäure und nicht in Sulfocinchoninsäure übergeht, an Beweiskraft verloren, da ja doch die Oxydation durch stundenlanges Kochen mit Chromsäure und Schwefelsäure vorgenommen wurde und unter diesen Umständen der Oxydation die Regenerierung des Cinchotins vorhergehen konnte.

Auch die Hydrochininsulfosäure zeigt dieses Verhalten. Bei Wasserbadwärme wirkt Kaliumhydroxyd auch bei großer Concentration nicht ein. Salzsäure zerlegt aber ziemlich leicht in Schwefelsäure und Hydrochinin.

Nach verschiedenen Schwierigkeiten ist es aber gelungen, die Cinchotinsulfosäure durch die Kalischmelze in ein Oxycinchotin zu zerlegen, und dessen Oxydation lieferte wiederum Cinchoninsäure und keine Oxycinchoninsäure. Deshalb kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Sulfonierung des Cinchotins in der sogenannten zweiten Hälfte erfolgt.

Das Oxycinchotin wurde krystallisiert nicht erhalten; auch alle salzartigen Verbindungen desselben sind amorph. Die Reindarstellung war daher nur mit großen Verlusten möglich, und eine genaue Charakterisierung musste unterbleiben.

Bei sehr energischem Schmelzen mit Ätzkali lieferte die Cinchotinsulfosäure Basen, die ebenfalls amorph und nach Analyse der Pikrate sauerstoffrei sind. Auch diese konnten weiter nicht charakterisiert werden.

Das von mir beschriebene Oxycinchotin ist von der isomeren Verbindung, die Widmar gleichzeitig mit mir in diesen Monatsheften beschreibt, bestimmt nicht identisch.

Experimenteller Theil.

Das zu diesen Versuchen nöthige Cinchotin ist im hiesigen Institute gelegentlich der Darstellung von β-Isocinchonin als Nebenproduct erhalten und durch Umkrystallisieren des basischen Sulfates gereinigt worden.

Die Darstellung der Sulfosäure wurde mannigfach variiert. Die Ausbeute war durchwegs kleiner als Skraup[1] und auch viel kleiner als Hesse[2] angibt, welch letzterer der Theorie nahezu entsprechende Ausbeute erhalten hatte.

Unter sonst gleichen Umständen hatte zwölfstündiges Erhitzen oder 6 Tage lange Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gleichen Erfolg, und ebenso war beim Erhitzen und auch in der Kälte kein wesentlicher Unterschied wahrzunehmen, ob auf Base gerechnet die fünf-, die $7^1/_2$- oder zehnfache Menge concentrierter Schwefelsäure in Anwendung kam.

Den Schmelzpunkt fand ich in Übereinstimmung mit Skraup bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 245 bis 246° uncorr.

Oxydation der Sulfosäure.

5 *g* lufttrockene Sulfosäure wurde in 12 *g* H_2SO_4 und 112 *g* Wasser gelöst und unter stetem Kochen die Lösung von 8·5 *g* Chromsäure zufließen gelassen. Da die Farbenänderung in Grün sehr langsam eintrat, wurde im ganzen 9 Stunden gekocht und von Zeit zu Zeit 30 cm^3 abdestilliert. Hierauf wurde mit Schwefeldioxyd entfärbt, in überschüssige Kalilauge eingegossen und in der schon öfter beschriebenen Weise die organischen

---

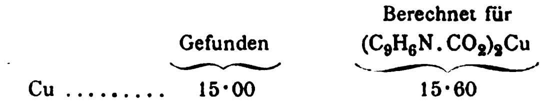
[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 414 (1897).

[2] Liebig's Ann., *300*, 54 (1898).

Kalisalze vom Chromniederschlage und vom Kaliumsulfat getrennt. Kupferacetat zur siedenden Lösung gefügt, gab einen schwarzvioletten Niederschlag, aus welchem durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen lange Nadeln erhalten wurden, die, durch Umkrystallisieren aus Salzsäure entfärbt, sodann in der zwanzigfachen Menge siedenden Wassers gelöst, beim Erkalten die charakteristischen Tafeln der Cinchoninsäure abschieden. Diese zeigten den Schmelzpunkt 249°, erwiesen sich nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter frei von Schwefel und gaben mit Kupferacetat das schön violette Kupfersalz.

0·2120 *g*, getrocknet bei 110°, gaben 0·0404 *g* CuO.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6N.CO_2)_2Cu$
Cu	15·00	15·60

Die durch Oxydation der Cinchotinsulfosäure entstandene Säure ist demnach zweifelsohne Cinchoninsäure.

Spaltung der Cinchotinsulfosäure.

Hesse[1] hat angegeben, dass die Sulfosäure beim Erwärmen mit Ammoniak zum Theil verseift wird und in ihre beiden Componenten zerfällt. Ich habe Versuche mit Ammoniak nicht angestellt, wohl aber mit Kalilauge, und gefunden, dass diese bei Temperaturen bis 100° fast ohne Wirkung ist, und deshalb die Angabe von Hesse nicht richtig sein dürfte.

2·5 *g* Sulfosäure wurden in 2 *g* KOH und 30 cm^3 Wasser gelöst und sodann in kleinen Antheilen festes Ätzkali zugefügt. Es trat Trübung, später Abscheidung des Kalisalzes in langen feinen Nadeln ein, die sich auf Zusatz von Wasser wieder lösten. Es wurde sodann am Wasserbade 5 Stunden erwärmt, nachdem durch Zusatz von Wasser gerade völlige Lösung erreicht war.

Nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen wurden 2 *g* Sulfosäure zurückgewonnen, und die Mutterlauge gab, mit Ammoniak übersättigt, nur eine schwache Trübung,

[1] Liebig's Ann., *300*, 56 (1898).

so dass Rückbildung von Cinchotin höchstens in Spuren erfolgt sein konnte.

Viel energischer verseift Salzsäure.

Eine Lösung der Sulfosäure in concentrierter Salzsäure zeigte, im Wasserbade erwärmt, schon nach etwa einer Stunde starke Schwefelsäurereaction, die nach etwa weiteren 3 Stunden nicht mehr zunahm. 0·206 *g* bei 105° getrocknete Sulfosäure, mit 16 *g* concentrierter Salzsäure im kochenden Wasserbade erhitzt, gaben dann 0·1275 *g* $BaSO_4$, was 0·205 *g* Sulfosäure entspricht.

Die Abspaltung ist demnach quantitativ.

Bei einem in größerem Maßstabe ausgeführten Versuche wurde schließlich mit Ammoniak ausgefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ihr Schmelzpunkt schließlich constant 266° uncorr. war. Die bei 105° getrocknete Base wurde analysiert.

I. 0·1658 *g* lieferten 0·4665 *g* CO_2 und 0·1399 *g* H_2O.
II. 0·1898 *g* lieferten 0·5322 *g* CO_2 und 0·1355 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$
	I	II	
C	76·77	76·47	76·96
H	9·44	7·99	8·16

Es schien von Interesse, der Cinchotinsulfosäure ähnliche Verbindungen nach denselben Richtungen zu untersuchen. Da alle Versuche, die Cinchoninsulfosäure krystallisiert zu erhalten, fehl schlugen, wurde hiezu die von Hesse beschriebene Sulfosäure des im Handelschinin vorkommenden Hydrochinins verwendet, die ziemlich leicht zugänglich ist.

5 *g* des käuflichen Hydrochininsulfates wurden in 50 *g* concentrierter H_2SO_4 in der Kälte gelöst, 3 Tage sich selbst überlassen, hierauf auf 200 *g* Eis geworfen und, wie Hesse es vorschreibt, mit Ammoniak die Säure fast vollständig abgestumpft. Hiebei scheidet sich die Sulfosäure aber nur zum geringen Theil ab. Wird ihre Mutterlauge mit Ammoniak übersättigt, so fällt unverändertes Hydrochinin aus und aus dem Filtrat erhält man nach starkem Concentrieren, wobei wieder

von selbst saure Reaction eintritt, erst die Hauptmenge der Verbindung. Die wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisierte Substanz zeigt beim Erhitzen ähnliche Eigenschaften wie die Cinchotinsulfosäure. Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei 210° starke Zersetzung und das Schmelzen bei 225 bis 230° ein, bei raschem Erhitzen (von 170 bis 235° in 5 Minuten, von 235 bis 240° in einer Minute) schmilzt sie erst bei 240° und so gut wie ohne Zersetzung.

Zerlegung der Hydrochininsulfosäure.

2 *g* Sulfosäure, mit 40 *g* concentrierter Salzsäure 5½ Stunden im Wasserbade erhitzt, schieden mit Ammoniak übersättigt reichlich Base ab, die in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ, nach dem Trocknen mit Pottasche verdunstet, einen klebrigen Rückstand, der aber mit wenig trockenem Äther verrührt in feine Nadeln übergieng, die den Schmelzpunkt 170° hatten. Denselben Schmelzpunkt zeigte das Hydrochinin, welches aus dem käuflichen Sulfat abgeschieden und aus trockenem Äther unkrystallisiert war.

Die durch Hydrolyse zurückgewonnene Base zeigte die richtige Zusammensetzung.

0·1389 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·3755 *g* CO_2 und 0·0974 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C	73·34	73·56
H	7·84	8·03

Als 2 *g* Sulfosäure, ähnlich wie es bei der Cinchotinsulfosäure beschrieben ist, mit überschüssigem Alkali (8 *g*) in sehr concentrierter Lösung 9 Stunden am Dampfbad erhitzt wurden, nahm Äther beim Extrahieren nur einige Milligramm organische Substanz auf. Die alkalische Lösung, mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene gedampft und mit Alkohol extrahiert, gab einen beträchtlichen Rückstand, aus dem 1·3 *g* Sulfosäure als erste Krystallisation wieder gewonnen wurden.

Die Hydrochininsulfosäure verhält sich daher bei der Hydrolyse ganz so wie die Cinchotinsulfosäure.

Kalischmelze der Cinchotinsulfosäure.

Da die Überführung der Sulfosäure durch Oxydation in Cinchoninsäure wegen der schon erwähnten leichten Verseifbarkeit für die Stellung der Sulfogruppe nicht beweisend ist, wurde versucht, die Sulfogruppe gegen eine Hydroxylgruppe auszutauschen, also ein Oxycinchotin darzustellen, dessen Oxydation bestimmte Anhaltspunkte geben konnte.

Da die Chinaalkaloide in der Kalischmelze leicht totalen Zerfall erleiden, also allzu hohe Temperaturen vermieden werden mussten, hat die Hydroxylierung Schwierigkeiten gegeben, welche erst nach verschiedenen Versuchen überwunden werden konnten. Um leichter bestimmte Temperaturen einhalten zu können und außerdem zu erreichen, dass das in concentriert wässeriger Ätzkalilösung nicht lösliche Kalisalz der Sulfosäure sich nicht ausscheidet, wurden die Schmelzen in amylalkoholischer Lösung vorgenommen; Äthylalkohol verdampft zu leicht.

5 *g* Sulfosäure wurden mit 15 *g* KOH und 30 *g* Amylalkohol in einem kleinen Kölbchen gelöst und dieses im Ölbade erhitzt, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit 184° erreicht hatte, hierauf ein Kühler aufgesetzt und $1^1/_2$ Stunden weiter erwärmt. In der Schmelze ist dann reichlich Sulfit vorhanden. Der Amylalkohol ist braun gefärbt, aber kohlige Zersetzung nicht eingetreten. Die Schmelze, in Wasser eingetragen, gab zwei Schichten, von denen die amylalkoholische die organischen Verbindungen so gut wie vollständig enthielt und sie beim Verdunsten in Form eines chinolinartig riechenden Syrups hinterließ.

Alle Versuche, diese ölige Base in krystallisierte Form zu bringen oder doch irgend ein krystallisiertes Salz darzustellen, blieben fruchtlos. Ich musste mich deshalb begnügen, das Pikrat zu untersuchen, das aus der verdünnt alkoholischen Lösung bei Zusatz einer überschüssigen, kalt bereiteten Lösung von Pikrinsäure in Wasser, als hellgelber voluminöser Niederschlag ausfällt. Auch dieser konnte in deutlichen Krystallen nicht erhalten werden, sondern fiel unter allen Umständen harzig oder als undeutlich krystallinisches Pulver aus. Zur Reinigung

wurde es in Alkohol gelöst, kochendes Wasser bis zur Trübung zugefügt, von der zuerst ausgefallenen öligen Abscheidung abgegossen und dann langsam erkalten gelassen.

Durch wiederholtes derartiges Umfällen stieg der Schmelzpunkt auf 183° und blieb dann constant. Bei raschem Erhitzen tritt Zersetzung erst bei 175° ein. Bei längerem Erhitzen im Trockenschranke zersetzt es sich aber schon bei 90°.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0·2748 *g* lieferten 0·5230 *g* CO_2 und 0·1085 *g* H_2O.
II. 0·1715 *g* lieferten 0·3201 *g* CO_2 und 0·0653 *g* H_2O.
III. 0·2205 *g* lieferten 0·4207 *g* CO_2 und 0·0857 *g* H_2O.
IV. 0·0900 *g* lieferten 12·0 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 722 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$
	I	II	III	IV	
C	51·91	50·91	52·03	—	50·65
H	4·42	4·26	4·35	—	3·57
N	—	—	—	14·71	15·29

Aus den ermittelten Zahlen geht hervor, dass in dem Pikrat eine Base $C_{19}H_{20}N_2$ anzunehmen ist, die aus dem primär gebildeten Oxycinchotin durch Abspaltung von 2 Molecülen Wasser entsteht.

Die bei der Reinigung des beschriebenen Pikrates abgeschiedenen, in verdünntem Alkohol schwer löslichen Partien wurden in heißem Eisessig gelöst und durch langsames Verdunsten über Ätzkalk anfänglich bräunlich gefärbte, später hellgelbe Anschüsse erhalten, die, wiederholt in derselben Art gereinigt, den schon beschriebenen ähnlich sind, aber etwas tiefer, d. i. bei 181° schmelzen.

I. 0·1848 *g* lieferten 0·3310 *g* CO_2 und 0·0674 *g* H_2O.
II. 0·2092 *g* lieferten 0·3376 *g* CO_2 und 0·0750 *g* H_2O.
III. 0·2680 *g* lieferten 0·4873 *g* CO_2 und 0·0990 *g* H_2O.
IV. 0·1846 *g* lieferten 23·4 *cm*³ Stickstoff bei 17° und 728 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(C_6H_3N_3O_7)_2$
	I	II	III	IV	
C	48·85	49·23	49·59	—	49·43
H	4·08	4·01	4·13	—	3·75
N	—	—	—	14·30	14·94

Ob dieses Pikrat ein Gemenge des früher beschriebenen mit einem sauerstoffreicheren ist oder als Pikrat einer Base $C_{19}H_{22}N_2O$ angesehen werden kann, bleibt zweifelhaft.

Die Kalischmelze lässt sich durch Einhaltung niederer Temperatur aber so leiten, dass durch sie eine Base von der Zusammensetzung eines Oxycinchotins entsteht. Es ist hiezu nothwendig, weniger hoch und kürzer zu erhitzen.

10 *g* Sulfosäure wurden in 35 *g* KOH und 100 *g* Alkohol gelöst und unter allmählichem Zusatze von 40 *g* Amylalkohol im Ölbade bis auf den Siedepunkt 140° gebracht und dann bei dieser Temperatur erhalten. Die Gesammtdauer des Erhitzens war $2^1/_2$ Stunden. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, das sie größtentheils löste, und Äther zugefügt, der einen krystallinischen Niederschlag gab, welcher das Kalisalz unveränderter Sulfosäure ist. Die Filtrate von dieser wurden wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen gaben abdestilliert einen öligen Rückstand, der wieder nicht krystallisierte und auch krystallisierte Salze nicht gab. Er wurde wieder in das Pikrat verwandelt und dieses, wie früher beschrieben, gereinigt, wobei es aber den constanten Schmelzpunkt 156° erreichte, also einen weit tieferen wie die früher beschriebenen Pikrate.

I. 0·2602 *g* gaben 0·4665 *g* CO_2 und 0·1014 *g* H_2O.
II. 0·2512 *g* gaben 0·4452 *g* CO_2 und 0·0992 *g* H_2O.
III. 0·2204 *g* gaben 28·0 *cm*³ Stickstoff bei 17° und 736 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2.(C_6H_3N_3O_7)_2$
	I	II	III	
C	48·56	48·34	—	48·28
H	4·33	4·42	—	3·92
N	—	—	14·77	14·58

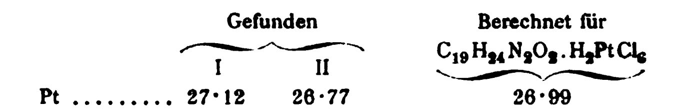
Die im Pikrat enthaltene Base hat daher die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ des Oxycinchotins.

Das in verdünntem Alkohol gelöste reine Pikrat, mit Natriumcarbonat zersetzt, gab beim wiederholten Schütteln mit Äther die Base an diesen ab. Sie wurde auch jetzt als Sirup erhalten, der in krystallisierte Form nicht überzuführen war und dessen neutrale und saure Salze durchwegs nicht

krystallisierten. Auch das aus der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base ausgefällte saure Platindoppelsalz derselben bildete nur ein gelbes amorphes Pulver. Dasselbe wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

I. 0·2150 *g* hinterließen als Verbrennungsrückstand 0·0583 *g* Pt.
II. 0·1345 *g* hinterließen als Verbrennungsrückstand 0·0360 *g* Pt.

In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6$
Pt	27·12	26·77	26·99

Oxydation der Base aus dem Pikrat vom Schmelzpunkt 156.

Die Oxydation erfolgte mit Chromsäure ähnlich, wie es für das Cinchonin beschrieben ist. Die Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit geschah, wie es weiter oben schon angegeben wurde. Es wurde Cinchoninsäure, als freie Verbindung vom richtigen Schmelzpunkt, erhalten und durch Überführung in das Kupfersalz weiter charakterisiert.

0·1680 *g* Kupfersalz, bei 107° getrocknet, gaben 0·0325 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6N . CO_2)_2Cu$
Cu	15·45	15·60

Da durch Oxydation des Oxycinchotins also wirklich Cinchoninsäure entsteht, ist nunmehr wohl sichergestellt, dass die Cinchotinsulfosäure in der zweiten Hälfte substituiert ist.

Condensationen von Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon

von

stud. phil. **Josef Zink.**

Ausgeführt mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Goldschmiedt[1] gefunden, dass sich Opiansäure bei Gegenwart von verdünntem Alkali mit Aceton und Acetophenon sehr leicht condensieren lasse. Die Condensationsproducte sind dann später von Hemmelmayr[2] eingehender studiert worden. In analoger Weise hat Hamburger[3] auf Veranlassung Goldschmiedt's die Phthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon condensiert, welche Untersuchungen von Fulda[4] fortgesetzt worden sind.

Herr Prof. Goldschmiedt hat mich nun aufgefordert, die durch die Arbeiten von Graebe und Gfeller[5] leicht zugänglich gewordene Naphthalaldehydsäure in gleicher Weise mit Aceton und Acetophenon in Reaction zu bringen, da man bei ihr, als dem Periderivate des Naphthalins, ein ähnliches Verhalten erwarten konnte.

---

1 Monatshefte für Chemie, 12, 474.

2 Ebenda, 13, 663 und 14, 390.

3 Ebenda, 19, 427.

4 Ebenda, 20, 698.

5 Liebig's Ann., 276, 13.

Einwirkung von Acetophenon auf Naphthalaldehydsäure.

11 *g* Säure wurden in 900 *g* Wasser unter Zusatz von 40 cm^3 10procentiger Natronlauge gelöst, 11 *g* Acetophenon zugesetzt und unter häufigem Schütteln 48 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 50° sich selbst überlassen. Sodann wurde das überschüssige Acetophenon mit Äther extrahiert und die alkalische Flüssigkeit angesäuert; gewöhnlich erfolgte zunächst die Abscheidung eines gelbbraunen Öles, das nach längerem Stehen erstarrte. Bei einzelnen Darstellungen wurde der Körper sogleich fest erhalten. Die abfiltrierte Masse wird mit kaltem Natriumbicarbonat gewaschen, wodurch nicht nur die unveränderte Säure, die in sehr geringer Menge vorhanden ist, sondern auch die vorhandene Schmiere entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 127°. Die Ausbeute ist sehr gut, der theoretischen nahekommend. Die Condensation gelingt auch mit concentrierterem Alkali, doch ist die Ausbeute dann kleiner, hingegen bilden sich nicht unerhebliche Mengen einer nicht erstarrenden Schmiere. So betrug die Ausbeute z. B. bei Zusatz von 40 cm^3 40procentiger Natronlauge an Stelle der 10procentigen Lösung nur etwa 50% der Theorie.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, auch heißes Wasser nimmt sehr wenig von ihm auf, ebenso kalter Alkohol und Äther, während Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform in der Wärme gute Lösungsmittel sind. Kalte Lauge löst die Substanz nur äußerst langsam auf, und selbst beim Erwärmen derselben bildet sich nur allmählich eine weingelbe Salzlösung. Beim Kochen derselben tritt der Geruch nach Acetophenon auf. In Natriumcarbonat löst sich der Körper erst beim Kochen langsam auf.

Bei der Verbrennung gaben 0·2067 *g* Substanz. 0·6019 *g* Kohlendioxyd und 0·0924 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$
C	79·42	79·47
H	4·94	4·63

Die Reaction hat also den erwarteten Verlauf genommen, indem ein Molecül der Säure mit einem Moleküle Acetophenon unter Wasseraustritt reagiert hat:

$$C_{12}H_8O_3+C_8H_8O = C_{20}H_{14}O_3+H_2O.$$

Ich bezeichne die neue Verbindung als Naphthalidmethylphenylketon.

Einwirkung von Aceton auf Naphthalaldehydsäure.

11 *g* Säure wurden in 900 *g* Wasser mit 40 cm^3 10procentiger Natronlauge in Lösung gebracht und 9 *g* Aceton zugesetzt. Die Lösung wurde 48 Stunden bei 40° stehen gelassen. Es ist in diesem Falle entschieden von schädlichem Einflusse, wenn die angegebene Temperatur überschritten wird, da man dann ziemlich viel Schmiere und bedeutend weniger des reinen Condensationsproductes erhält; aber auch unter diese Grenze darf nicht wesentlich gegangen werden, denn bei Zimmertemperatur findet, wie ich mich überzeugt habe, keine Reaction statt.

Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich eine braune Schmiere ab, die nach längerem Stehen erstarrt. Die Reinigung dieses Körpers ist wegen seiner großen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln schwieriger, und deshalb wohl ist auch die Ausbeute an reiner Substanz schlechter, als bei dem Condensationsproducte mit Acetophenon. Ganz weiß erhält man die Verbindung durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung oder durch Krystallisation aus Äther, in dem sie ziemlich schwer löslich ist. Gute Dienste als Lösungsmittel hat mir auch ein Gemisch von Aceton und Wasser geleistet. Die neue Verbindung bildet weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 76 bis 78°, die in Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich sind. Von Wasser wird auch in der Hitze nur wenig gelöst. Alkali nimmt die Substanz in der Kälte nur sehr langsam, rascher beim Erwärmen, und zwar mit weingelber Farbe auf. Natriumcarbonat löst sie erst beim Kochen allmählich.

Bei der Analyse gaben 0·3050 *g* Substanz 0·8367 *g* Kohlendioxyd und 0·1376 *g* Wasser.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74·83	75·00
H	5·00	5·00

Für die Reaction gilt die Gleichung:

$$C_{12}H_8O_3 + C_3H_6O = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O,$$

und die entstehende Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ ist Naphthaliddimethylketon zu nennen.

Ein symmetrisches Product, Dinaphthaliddimethylketon, analog jenem, welches Opiansäure und Phthalaldehydsäure mit Aceton liefern, konnte ich nicht erhalten, indem auch bei der Einwirkung von Aceton auf die Säure im Verhältnisse von 1:2 Molecülen nur der beschriebene Körper gebildet wird, während Naphthalaldehydsäure zurückgewonnen werden kann.

Die Erscheinungen bei der Bildung der beiden Condensationsproducte sind jenen, welche bei der Darstellung der Abkömmlinge der Phthalaldehydsäure und Opiansäure auftreten, vollkommen ähnlich, dasselbe gilt von ihrem Verhalten gegen Reagentien; so wird auch hier eine Lösung der Substanz in Eisessig, welcher Brom zugesetzt wird, nicht entfärbt, auch nicht nach längerer Zeit oder beim Erwärmen. Die Substanzen lösen sich wie jene nicht oder sehr langsam in kalter Lauge, in heißer aber mit gelber Farbe; von Carbonaten werden sie in der Kälte nicht aufgenommen.

Die Natur der entsprechenden Abkömmlinge der Phthalaldehydsäure und Opiansäure hat Fulda[1] insoferne sichergestellt, als er zeigte, dass diese Substanzen, welche früher[2] von Goldschmiedt als Lactone bezeichnet worden waren, sich von den eigentlichen Lactonen dadurch unterscheiden, dass sie mit Alkali titrierbar sind, wobei aber die Salzbildung nicht momentan, sondern mehr oder weniger verzögert ein-

[1] Monatshefte für Chemie, 20, 698.

[2] Ebenda, 12, 474.

tritt, während anderseits die Kalisalze bei der Rücktitration mit Säure »abnormale Neutralisationsphänomene« zeigen (Hantzsch).[1] Diese Erscheinungen sind Kennzeichen für intramoleculare Umlagerungen. Die »Pseudosäure« (Lacton) geht bei der Neutralisation allmählich in die Säureform über. Die Bildung des Kalisalzes des Phthaliddimethylketons z. B. wurde durch nachstehende Umsetzungsgleichung zum Ausdrucke gebracht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2-CO-CH_3\\ \;>O\\ CO\end{array}\right. + KOH =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH=CH-CO-CH_3\\ COOK\end{array}\right. + H_2O.$$

Als ich die von mir dargestellten Condensationsproducte der Naphthalaldehydsäure titrierte, konnte ich ähnliche Beobachtungen machen wie Fulda; die Neutralisationsverzögerung ist auch hier von den Versuchsbedingungen abhängig, und kann unter Umständen beinahe ganz ausbleiben.

Naphthalidmethylphenylketon. I. 0·1571 *g* Substanz wurden in 20 *g* Äthylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Anfangs geht die Salzbildung ungehindert vor sich; nach Zusatz von $^2/_3$ der zur Neutralisation theoretisch nöthigen Menge Alkali tritt eine Verzögerung der Entfärbung von $^1/_2$ bis 1 Minute auf. Bleibende Endreaction nach Zusatz von 5·15 *cm*³ $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·02884 *g* KOH).

II. 0·1630 *g* Substanz wurden in einer Mischung von 27 *g* Äthylalkohol und 8 *g* Wasser bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Gegen Schluss der Reaction tritt eine schwache Verzögerung auf. Bleibende Endreaction nach Zusatz von 5·45 *cm*³ $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·03052 *g* KOH).

III. 0·1419 *g* Substanz wurden, in 25 *g* Methylalkohol gelöst, in der Siedehitze titriert. Es war keine Verzögerung bemerkbar. Bleibende Endreaction nach Zusatz von 4·5 *cm*³ $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·0252 *g* KOH).

IV. 0·1663 *g* Substanz wurden, in 25 *g* Äthylalkohol gelöst, unter Eiskühlung titriert, wobei eine schwache Verzögerung auftrat. Bleibende Endreaction nach Zusatz von 5·51 *cm*³ $^1/_{10}$ Normallauge (= 0·03052 *g* KOH).

Gefundenes Moleculargewicht				Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$
I.	II.	III.	IV.	
305	299	315	305	302

[1] Ber. der deutschen chem. Ges., 32, 575.

Naphthaliddimethylketon. I. 0·1565 *g* Substanz wurden, in 40 *g* Methylalkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Es konnte keine Verzögerung constatiert werden. Endreaction nach Zusatz von 6·9 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·03864 *g* KOH).

II. 0·1287 *g* Substanz wurden, in 47 *g* Äthylalkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Gegen Schluss der Reaction trat eine schwache Verzögerung auf. Endreaction nach Zusatz von 5·6 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·03136 *g* KOH).

III. 0·1297 *g* Substanz wurden, in 50 *g* Äthylalkohol gelöst, bei Eiskühlung titriert, wobei sich gegen Schluss der Reaction eine Verzögerung von 1 bis 3 Minuten bemerkbar machte. Endreaction nach Zusatz von 5·5 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·0308 *g* KOH).

Gefundenes Moleculargewicht			Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$
I.	II.	III.	
227	229	236	240

Umgekehrt wurden auch die Kalisalze mit Säuren titriert. Sie wurden in der Weise dargestellt, dass die Substanz, in absolutem Alkohol gelöst, mit geglühter Pottasche erhitzt wurde, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich. Beim Eindunsten der Lösungen im Vacuum schieden sich die gelb gefärbten Kalisalze aus, deren verdünnte, wässerige Lösung grün fluoresciert. Unter dem Mikroskope erscheinen die Salze als kugelförmige Aggregate. Ich habe mich damit begnügt, ohne wirkliche quantitative Bestimmungen auszuführen, an wässerigen und alkoholischen Lösungen dieser Salze nachzuweisen, dass dieselben auf Zusatz von Säuren alle jene Erscheinungen zeigen, die von Hantzsch an Salzen der aus »Pseudosäuren« entstehenden echten Säuren zuerst beobachtet worden sind, und die Fulda dann bei den Salzen der Mekonin- und Phthalidketone auch feststellen konnte. Als Indicator verwendete ich Lackmustinctur, welche, obwohl die gelbe Salzlösung durch dieselbe grün gefärbt wird, den Farbenumschlag doch deutlich wahrzunehmen gestattet.

Das Kalisalz aus Naphthalidmethylphenylketon zeigt sowohl in wässeriger, als in alkoholischer Lösung auf Zusatz von $^1/_{10}$-normaler Oxalsäure von Anfang an eine durch längere Zeit andauernde, saure Reaction, die im Verlaufe von einigen Minuten allmählich verschwindet. Zugleich erfolgt die Ab-

scheidung der neutralen »Pseudosäure«. Bei fortschreitendem Zusatze der Säure dauert diese Erscheinung bald etwa 10 Minuten, schließlich hält die Rothfärbung $1^1/_2$ Stunden an.

Ganz ähnlich verhält sich das aus dem Naphthaliddimethylketon bereitete Kalisalz, doch haben Parallelversuche, die unter gleichen Verhältnissen ausgeführt wurden, ergeben, dass bei diesem Salze in wässeriger Lösung eine größere Zeit erforderlich ist, bis durch die Umwandlung der freigemachten Säure in »Pseudosäure« wieder Neutralität eintritt, während in alkoholischer Lösung das Verhältnis ein umgekehrtes ist.

Da die von mir dargestellten Condensationsproducte aus Naphthalaldehydsäure mit Aceton oder Acetophenon ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die früher im hiesigen Laboratorium aus *o*-Aldehydocarbonsäuren erhaltenen, so müssen sie auch eine analoge Constitution haben, nur ist vermöge der Structur der Naphthalaldehydsäure der Lactonring ein sechsgliederiger, während er in den früher studierten Substanzen aus fünf Gliedern besteht. Wir müssen uns daher den Condensationsvorgang wie folgt vorstellen:

$$\text{(—CHO, —COOK)} + H_2CH—CO—R = \text{(—CH=CH—CO—R, —COOK)} + H_2O.$$

Beim Ansäuern scheidet sich zunächst die ungesättigte Säure als braunes Öl ab, welches dann durch intramoleculare Umlagerung die »Pseudosäure« liefert:

$$\text{(CH=CH—CO—R, COOH)} = \text{(—CH—CH}_2\text{—CO—R, >O, —C=O)}$$

Ester der beiden Ketone.

2 *g* Kalisalz des Naphthalidmethylphenylketons wurden in 20 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit dem Doppelten der theoretischen Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre durch 4 Stunden auf 110° erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde sodann mit Wasser verdünnt, das überschüssige Jodmethyl und

der Methylalkohol verdunstet und der Rückstand nach Zusatz einer kleinen Menge Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdunsten des Äthers gelbe, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln gewonnen. Der Schmelzpunkt war nicht sehr scharf bei 90°. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·2190 *g* Substanz 0·1638 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$
CH_3O	9·86	9·80

Der Methylester des Naphthaliddimethylketons wurde auf dieselbe Weise dargestellt. Er ist gelblich gefärbt, krystallinisch, in Alkohol und Äther leicht löslich. In gleicher Weise wurde der Äthylester bereitet. Dieser bildet ein in Alkohol und Äther leicht lösliches, dickflüssiges, röthlichgelb gefärbtes Öl. Bei der Äthoxylbestimmung gaben 0·1884 *g* Substanz 0·1609 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C_2H_5O	16·36	16·79

Einwirkung von Hydroxylamin.

Naphthalidmethylphenylketon. 5 *g* Substanz wurden in 300 *g* Alkohol unter Erwärmen gelöst und der wieder erkalteten Lösung 4 *g* salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Nach 3 Tagen wurde der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure zum größten Theile verdunstet und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt. Die Reaction erfolgt auch in der Wärme, doch ist es nicht empfehlenswert, den Alkohol abzudestillieren, weil dann viel schmierige Substanz gebildet wird. Auf Wasserzusatz entstand nun zunächst eine milchige Trübung, sodann erfolgte die Abscheidung einer halbfesten, bräunlichen Masse, die nach zwei Tagen fester wurde, aber immer noch plastisch war. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine, weiße,

glitzernde Prismen erhalten, die bei 123° schmolzen. Die Substanz ist in kaltem Wasser so gut wie gar nicht, in heißem Wasser wenig löslich. Von Alkohol und Chloroform wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen, weniger leicht von Äther. In Alkalien geht sie, selbst beim Erwärmen, nur langsam, in Carbonaten noch schwerer in Lösung, in beiden Fällen mit weingelber Farbe. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1860 *g* Substanz 0·5169 *g* Kohlendioxyd und 0·0817 *g* Wasser.

II. 0·2135 *g* Substanz bei 742 *mm* und 20° C. 8·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N$
	I.	II.	
C........	75·75	—	75·71
H........	4·87	—	4·74
N........	—	4·34	4·41

Es hat also auf ein Molecül Naphthalidmethylphenylketon ein Molecül Hydroxylamin unter Wasserabspaltung eingewirkt. Das Keton musste, da die Oximierung in saurer Lösung vorgenommen worden ist, in der Pseudoform reagieren, womit im Einklange steht, dass sich das Oxim in alkoholischer Lösung gegen Lackmus neutral verhält, und dass die Neutralisation seiner alkoholischen Lösung mit wässerigem Alkali nur mit großer Verzögerung vor sich geht. Letztere währt schon bei Zusatz von etwa zwei Dritteln der zur Neutralisation nöthigen Menge Alkali über acht Tage. Die Substanz ist daher als Oxim der »Pseudosäure« anzusehen, und es kommt ihr nachstehende Structurformel zu:

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CH-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5\\ \quad\ \ \rangle O\\ -CO\end{cases}$$

Das Naphthalidmethylphenylketoxim löst sich in concentrierter Salzsäure mit gelber Farbe. Nach dem Kochen

dieser Lösung schied sich auf Wasserzusatz eine schmierige, stickstoffreie Substanz ab, während die Lösung Fehling'sches Reagens reducierte. Die Spaltung gelingt jedoch schon durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung des Oxims, der eine dem angewandten Oxime äquivalente Menge Salzsäure zugesetzt worden ist. Es konnten dann die Spaltungsproducte, Hydroxylamin und Naphthalidmethylphenylketon nachgewiesen werden. Eine derartige leichte Spaltbarkeit eines Oxims hat auch Harries[1] bei dem Chlorhydrate des β-Mesityloxims beobachtet, welches sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung in Diacetonhydroxylamin umlagert, indem das abgespaltene Hydroxylamin an der doppelten Bindung additionell aufgenommen wird. In unserem Falle wird das abgespaltene Hydroxylamin nicht angelagert, weil in saurer Lösung die Pseudoform vorliegt. Durch Kochen mit Alkali wird kein Hydroxylamin abgespalten.

Ein Versuch, die Beckmann'sche Umlagerung durchzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg: 3 *g* Substanz wurden in 50 *g* Eisessig gelöst und nach Zusatz von 15 *g* Essigsäureanhydrid in die Lösung trockene Salzsäure eingeleitet, was eine theilweise Spaltung des Oxims zur Folge hatte, während der Rest desselben unverändert zurückgewonnen werden konnte.

Zu einem ganz anderen Producte gelangt man, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. 5 *g* Substanz wurden in Alkohol unter Zusatz von 40 cm^3 10procentiger Natronlauge (oder der äquivalenten Menge Sodalösung) gelöst und mit 2 *g* salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Alsbald begann die Abscheidung gelber Krystalle, die nach drei Tagen abfiltriert wurden, während aus dem Filtrate beim Ansäuern eine gelbe, halbfeste Substanz ausfiel, aus der durch Verreiben mit Methylalkohol eine kleine Menge eines in weißen Nadeln krystallisierenden, stickstoffhaltigen Körpers (Schmelzpunkt 219°) gewonnen wurde. Leider reichte die vorhandene Menge zur Untersuchung nicht aus. Obwohl durch Lackmus und Methylorange eine saure Reaction nicht nachgewiesen werden konnte,

[1] Ber., 31, 1808.

war die Substanz in Alkalien leicht löslich. Das Hauptreactionsproduct, die abfiltrierten gelben Nadeln, erwies sich als ein Natriumsalz, aus dessen wässeriger Lösung sich beim Ansäuern ein mikrokrystallinisches, weißes Pulver abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol wurden schwach fleischfarbig gefärbte Nadeln erhalten, die bei 165° schmolzen. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1311 *g* Substanz 0·3487 *g* Kohlendioxyd und 0·0620 *g* Wasser.

II. 0·2633 *g* Substanz bei 726 *mm* und 17° C. 20·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_3$
	I.	II.	
C	72·53	—	72·3
H	5·26	—	4·8
N	—	8·46	8·4

Danach gilt die Umsetzungsgleichung:

$$C_{20}H_{14}O_3 + 2NH_2OH = C_{20}H_{16}N_2O_3 + 2H_2O.$$

Die neue Verbindung ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in kaltem Wasser nicht löslich. Alkalien und Carbonate nehmen die Substanz mit gelber Farbe auf, Natriumbicarbonat nur sehr allmählich und nach langem Schütteln. Nach dem Kochen mit concentrierter Salzsäure, in der sie sich mit gelber Farbe löst, scheidet sich auf Wasserzusatz eine stickstoffreie Schmiere ab, während die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung reduciert. Entsprechend der leichten Löslichkeit in Alkalien und Carbonaten ist die Substanz glatt titrierbar, was auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe hinweist; dem entsprechend färbt sich die alkoholische Lösung des Körpers auf Zusatz von blauer Lackmustinctur roth.

Es wurden bei der Titration gebraucht:

I. Auf 0·1655 *g* Substanz 4·9 *cm*³ $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·02744 *g* KOH).

II. Auf 0·1600 *g* Substanz 4·9 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge (= 0·02744 *g* KOH).

Gefundenes Moleculargewicht		Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_3$
I.	II.	
337	327	334

Bei der Bildung dieses Hydroxylaminderivates des Naphthalidmethylphenylketons tritt letzteres als Kalisalz seiner Säureform in Reaction, weswegen eine doppelte Bindung vorhanden ist. Man kann also wohl annehmen, dass ein Molecül Hydroxylamin in normaler Weise mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Abspaltung eines Molecüles Wasser in Reaction tritt, während ein zweites Molecül Hydroxylamin sich an der Stelle der doppelten Bindung addiert, worauf die beiden Hydroxylaminreste ein Molecül Wasser abspalten. Es entsteht demnach ein Oxaminooximanhydrid:

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH = CH-CO-C_6H_5 \\ COOK \end{array} \right. + 2NH_2OH =$$

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH-CH_2-C-C_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ HNOH \quad HON \\ COOK \end{array} \right. + H_2O,$$

(hypothetisch)

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH-CH_2-C-C_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ HNOH \quad HON \\ COOK \end{array} \right. =$$

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH-CH_2-C-C_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ HN-O-N \\ COOK \end{array} \right. + H_2O.$$

Dass Hydroxylamin in ähnlicher Art auf ungesättigte Ketone wirkt, ist wiederholt beobachtet worden. Es sei diesbezüglich insbesondere auf die schönen Untersuchungen von Harries[1] und dessen Schülern verwiesen, aus welchen hervorgeht, dass ungesättigte, aliphatische Ketone, sowie cyklische,

[1] Ber., 30, 230 und 2726; 31, 549 und 1371; 32, 1315, 1808 und 1830.

je nach ihrer Structur und je nach den Versuchsbedingungen Oxamine, Oxime und Oxaminoxime bilden können. Auch die von Tiemann[1] beobachtete Einwirkung von Hydroxylamin auf Isocampherphoron und jene auf Benzalpinakolin, welche Vorländer und Kalkow[2] studiert haben, verläuft in diesem Sinne, insoferne in diesen Fällen auch Oxaminoxime entstehen, hingegen scheint Anhydridbildung zwischen den Hydroxylen der Oxamino- und Oximgruppe bis jetzt nicht beobachtet worden zu sein. Der Umstand, dass die Substanz saure Eigenschaften besitzt, lässt aber die Deutung, dass die Wasserabspaltung in anderer Weise, etwa unter Betheiligung der Carboxylgruppe erfolge, nicht zu. Das Triacetondihydroxylamin hingegen, welches Harries und Lehmann[3] aus Phoron dargestellt haben, spaltet beim Erwärmen in alkoholischer Lösung leicht unter Ringschluss Wasser ab.

In ähnlicher Weise, wie aus dem Phoron das Triacetondihydroxylamin, bildet sich aus dem von mir untersuchten ungesättigten Keton das Oxaminooximderivat, auch dann, wenn man die miteinander reagierenden Substanzen in molecularem Verhältnisse zusammenbringt.

Hamburger hat aus dem entsprechenden Acetophenonderivate der Phthalaldehydsäure bei der Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung eine derartige Addition eines zweiten Molecüles Hydroxylamin nicht beobachtet, sondern nimmt auf Grund der Analyse und des Verhaltens des in alkalischer Lösung entstehenden Körpers die Bildung eines Isoxazolinderivates von der Formel:

$$
C_6H_4 \begin{cases} CH-CH_2-C-C_6H_5 \\ \;| \qquad\qquad\quad \| \\ \;O\text{------------}N \\ COOH \end{cases}
$$

an, wonach also ein einziges Molecül Hydroxylamin sowohl mit der Carbonylgruppe, als auch mit den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in Reaction getreten ist.

[1] Ber., 30, 251.
[2] Ber., 30, 2270.
[3] Ber., 30, 2726.

Naphthaliddimethylketon. Zu einer Lösung von 2 *g* Substanz in Alkohol wurden 1·2 *g* salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und das Gemisch stehen gelassen. Nach drei Tagen schied sich auf Wasserzusatz eine gelbbraune Schmiere ab, die nicht erstarrte. Dasselbe Resultat lieferte ein zweiter Versuch, bei dem in alkalischer Lösung gearbeitet wurde. In beiden Fällen wurden die Schmieren, da dieselben nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, in Äther gelöst und in die ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sich die Chlorhydrate zunächst ölig abschieden und alsbald krystallinisch erstarrten. Die beiden Präparate sind schwach gelblich gefärbt, in Alkohol leicht löslich, zeigen denselben Schmelzpunkt (172 bis 175° unter Zersetzung), und auch bei einem innigen Gemenge beider wurde dieselbe Schmelztemperatur beobachtet. Bei der Analyse gaben 0·2224 *g* Chlorhydrat des in saurer Lösung dargestellten Oxims 0·1106 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3NCl$
Cl	12·29	12·18

Von dem Chlorhydrate des aus alkalischer Lösung gewonnenen Oxims gaben:

I. 0·2791 *g* Substanz 0·1365 *g* Chlorsilber.

II. 0·2384 *g* Substanz bei 742 *mm* und 25° C. 10·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3NCl$
Cl	12·10	—	12·18
N	—	4·66	4·80

Auf beiden Wegen habe ich daher schließlich, wie zu erwarten war, das Chlorhydrat desselben Oxims erhalten; das Verhalten der Substanzen bei der Neutralisation der alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge ist, nach Absättigung der vorhandenen Salzsäure, das für Pseudosäuren charakteri-

stische, somit ist die Substanz salzsaures Naphthaliddimethylketoxim:

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CH-CH_2-C-CH_3 \\ \quad\;\; >O \qquad\;\; \| \\ -CO \qquad\quad\;\; NOH.HCl\end{cases}$$

Bei den schmierigen Oximen selbst glaube ich constatiert zu haben, dass das in alkalischer Lösung gewonnene von Lauge leichter aufgenommen wird als das andere. Es dürften also die beiden tautomeren Formen vorliegen und beide mit Salzsäure das Chlorhydrat der Pseudosäure geben. Kocht man die wässerige Lösung des Chlorhydrates, so wird Hydroxylamin abgespalten und das schmierige Oxim scheidet sich ab; es ist also dieses Oxim ebenso leicht zersetzbar, wie jenes des Naphthalidmethylphenylketons.

Hiemit hat das im Chlorhydrate vorliegende Oxim eine analoge Structur, wie das bei 123° schmelzende Oxim des Naphthalidmethylphenylketons und wie das bei 59 bis 61° schmelzende Oxim des Phthaliddimethylketons von Hamburger.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Naphthalidmethylphenylketon. Sowohl Hemmelmayr, wie Hamburger haben in den von ihnen untersuchten Fällen die Verbindungen von Aldehydocarbonsäuren mit Phenylhydrazin durch Erhitzen der Componenten ohne Lösungsmittel dargestellt. Ich habe mich vergebens bemüht, auf diesem Wege zu einem brauchbaren Reactionsproducte zu gelangen, hingegen erhielt ich in alkoholischer Lösung leicht ein gut krystallisierendes Product.

2 *g* Substanz wurden in Alkohol unter Erwärmen gelöst, mit 1 *g* Phenylhydrazin versetzt und nach dem Ansäuern mit Eisessig sich selbst überlassen. Bald erfolgte die Abscheidung von schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 155 bis 160° schmolzen. In Wasser ist der Körper unlöslich, in kaltem Alkohol kaum, in heißem Alkohol und in Äther schwer löslich, hingegen wird er von Eisessig und Chloroform bei mäßigem Erwärmen leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1593 *g* Substanz 0·4655 *g* Kohlendioxyd und 0·0783 *g* Wasser.

II. 0·1300 *g* Substanz bei 748 *mm* und 21° C. 8·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{20}O_2N_2$
	I.	II.	
C	79·72	—	79·6
H	5·45	—	5·1
N	—	7·24	7·1

Es hat somit ein Molecül Keton mit einem Molecüle Phenylhydrazin unter Wasseraustritt reagiert: $C_{20}H_{14}O_3+$ $+C_6H_8N_2 = C_{26}H_{20}N_2O_2+H_2O$. Dieser Körper färbt sich bei Benetzung mit concentrierter Schwefelsäure braunroth, löst sich dann mit gelbgrüner Farbe, die in Grün übergeht und beim Erwärmen in Roth umschlägt. Mit einem Tropfen Eisenchlorid geht die hellgrüne Farbe in intensives Dunkelgrün über. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Mit einem Körnchen Kaliumbichromat entsteht in der Lösung des Körpers in concentrierter Schwefelsäure eine dunkelbraune bis schwarze Färbung. Die schwefelsaure Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Kaliumnitrit erst grün, dann braungelb, beim Erhitzen roth. In der alkoholischen Lösung des Körpers bewirken die erwähnten Reagentien keine Farbreactionen. In concentrierter Salzsäure ist die Substanz schon in der Kälte mit gelber Farbe löslich, durch Kochen wird Phenylhydrazin abgespalten, was aus der Reduction Fehling'scher Lösung erhellt, während auf Wasserzusatz sich ein verschmierter, stickstoffreier Körper abscheidet. Die Abspaltung[1] von Phenylhydrazin gelingt aber auch schon

[1] Hamburger gibt an, dass sein bei 118 bis 123° schmelzendes Phenylhydrazinderivat des Phthalidmethylphenylketons »durch concentrierte Salzsäure selbst bei anhaltendem Kochen absolut nicht angegriffen wird«. Dies beruht offenbar auf einer Verwechslung mit dem bei 180 bis 200° schmelzenden, durch Umlagerung entstehenden Pyrazolinderivate, welches thatsächlich resistent gegen Salzsäure ist, während, wie ich mich überzeugen konnte, der primär gebildete Körper sich gegen dieses Reagens genau so verhält, wie die oben beschriebene Verbindung.

vollständig bei kurzem Kochen der Substanz mit alkoholischer und selbst wässeriger Salzsäure von äquivalentem Salzsäuregehalt, wobei der aus der Lösung sich abscheidende stickstofffreie Körper als Naphthalidmethylphenylketon identificiert werden konnte. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduciert. In wässerigem Alkali ist die vorliegende Substanz selbst beim Kochen nicht löslich, und es erfolgt dabei auch keine Abspaltung von Phenylhydrazin, höchstens wird die Substanz in zu concentrierter Lauge verschmiert. Ihr Verhalten ist demnach in jeder Beziehung sehr ähnlich jenem der bei 118 bis 123° schmelzenden Verbindung, welche Hamburger aus Phthalidmethylphenylketon und Phenylhydrazin durch Erwärmen am Wasserbade ohne Lösungsmittel erhalten hat. Die Structur dieser beiden Substanzen muss daher wohl eine analoge sein. Hamburger gelangt zu dem Schlusse, dass sein Hydrazinderivat durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Lactongruppe entstanden sei, dass somit kein Hydrazon vorliege. Indem er die Frage offen lässt, ob ein oder beide Stickstoffatome an der Ringbildung betheiligt sind, gibt er der Verbindung die Formel:

$CH—CH_2—CO—C_6H_5$

$> N_2HC_6H_5,$

C

$\|$

O

woraus sich für das analoge Derivat der Naphthalaldehydsäure ergeben würde:

$—CH—CH_2—CO—C_6H_5$

$> N_2HC_6H_5.$

$—CO$

Als ein Argument gegen die Auffassung der Verbindung als Hydrazon betrachtet Hamburger den Umstand, dass sich die Substanz durch Kochen mit concentrierter Salzsäure nicht zersetzen lässt, eine Angabe, welche, wie ich gefunden habe, auf Irrthum beruht, ferner die Thatsache, dass die Substanz

sich selbst in concentrierter kochender Lauge nicht löst, was sie doch thun müsste, wenn die Lactongruppe intact geblieben wäre. Diese Angabe ist zwar richtig, und die gleiche Beobachtung konnte auch an dem Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Naphthalidmethylphenylketon gemacht werden, doch wurde hier Folgendes constatiert:

Wenn man die Substanz mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit kocht, dann mit Wasser verdünnt und den Alkohol verdunstet, so erhält man eine klare, wässerige, gelb gefärbte Lösung, die sich beim Einleiten von Kohlendioxyd nur trübt, beim Ansäuern mit Salzsäure aber einen gelben amorphen Niederschlag gibt, der in verdünnten Laugen löslich ist und noch alle Farbenreactionen zeigt, die oben als dem ursprünglichen Körper eigenthümliche beschrieben worden sind. Zum Unterschiede von jenem färbt der aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern erhaltene amorphe Körper nach gründlichem Waschen in alkoholischer Lösung blaue Lackmustinctur roth. Diese Substanz enthält demnach noch den Phenylhydrazinrest, und es ist naheliegend, anzunehmen, dass sie sich zur ersten verhält wie die Säure zur Pseudosäure. Ist diese Erwägung zutreffend, dann müsste man die ursprüngliche krystallisierte Verbindung als das eigentliche Phenylhydrazon des Naphthalidmethylphenylketons ansehen, und es käme ihm demnach nachstehende Structurformel zu:

$$C_{10}H_6\begin{cases}\overset{H}{C}-CH_2-\underset{\underset{N-NHC_6H_5,}{\|}}{C}-C_6H_5\\ \quad >O\\ -CO\end{cases}$$

während die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure abgeschiedene amorphe Substanz wahrscheinlich

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CH=CH-\underset{\underset{N-NHC_6H_5}{\|}}{C}-C_6H_5\\ -COOH\end{cases}$$

ist.

Die Thatsache, dass der Lactonring des Naphthalidmethylphenylketons durch verdünnte Alkalien leicht geöffnet wird,

während dies bei dem Phenylhydrazon selbst mit concentrierten wässerigen Alkalien nicht, sondern nur mit alkoholischen gelingt, ist zwar auffallend, aber kann für sich allein nicht als entscheidend gegen die Annahme einer lactonartigen Structur des Hydrazons sein, denn ähnliche Beobachtungen liegen mehrfach vor. So löst sich z. B. Phenolphthaleïn leicht in wässerigen Alkalien, der farblose Dimethyl- oder Diäthyläther nur in kochender alkoholischer Lauge; Phthalid und Phenylphthalid lösen sich ebenfalls leicht, Diphenylphthalid und Fluoran sind unlöslich.

Für die oben vorgeschlagene Formel, wonach das Phenylhydrazinderivat das normale Hydrazon des Naphthalidmethylphenylketons ist, spricht auch der Umstand, dass dasselbe Derivat erhalten wird, wenn man Phenylhydrazin auf das Naphthalidmethylphenylketoxim einwirken lässt. Drei Molecüle Phenylhydrazin wurden mit einem Molecül des Oxims in alkoholischer Lösung, die mit Eisessig versetzt war, 3 Tage stehen gelassen; beim Verdunsten des Alkohols fielen gelbliche Nadeln aus, die sowohl für sich allein, als auch mit der direct erhaltenen Phenylhydrazinverbindung vermengt, den Schmelzpunkt der letzteren zeigten.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·1707 *g* Substanz bei 740 *mm* und 19° C. 10·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_2N_2$
N	7·06	7·1

Analog verhalten sich auch die Oxime des Acetophenons und Benzophenons, welche, mit molecularen Mengen Phenylhydrazin erhitzt, nach Just[1] schon bei 100° aufeinander einwirken. Ob dies auch in Lösung der Fall ist, soll noch untersucht werden.

Auch die isomeren Benzaldoxime gehen nach Pechmann[2] beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essig-

[1] Ber., 19, 1205.
[2] Ber., 20, 2543.

saurer Lösung, also unter den von mir beim Naphthalidmethylphenylketoxim eingehaltenen Bedingungen in Benzalphenylhydrazin über. Minnuni und Caberti[1] haben dieselbe Umwandlung an den beiden stereoisomeren Benzaldoximen beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen der beiden Substanzen im Kochsalzbade beobachtet, und für α- und β-Anisaldoxim, α- und β-Metanitrobenzaldehyd, α- und β-Cuminaldoxim haben die gleiche Thatsache Minnuni und Corselli[2] festgestellt; nach denselben Forschern verhalten sich auch die Äther des Benzaldoxims in gleicher Weise, auch in den Oximen des Benzils verdrängt Phenylhydrazin nach Minnuni[3] die Isonitrosogruppe unter Bildung von Benzilosazon. Pechmann hat ferner festgestellt, dass aus Nitrosoaceton unter diesen Verhältnissen das Osazon des Methylglyoxals entsteht, was wohl nur durch vorangehende Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe zu erklären sein wird. Wenn also, wie in dem von mir untersuchten Falle aus einem Oxim ein Derivat des Phenylhydrazins unter Verdrängung der Isonitrosogruppe entsteht, so ist man wohl berechtigt, dieses Derivat als Hydrazon anzusprechen. Die Annahme, dass zwar die Oximidogruppe eliminiert, aber das Phenylhydrazin mit der Lactongruppe des Naphthalidmethylphenylketons reagiere, wäre gezwungen und würde ganz vereinzelt dastehen.

Von Interesse ist, dass auch das Hydrazon leicht in das Oxim zurückverwandelt werden kann.

Die alkoholische Lösung von 1 *g* Substanz wurde mit 0·5 *g* salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, versetzt (1:2·5 Molecüle) und 6 Stunden gekocht, wobei die anfangs intensiv gelbe Farbe bedeutend heller wurde und der Geruch nach Phenylhydrazin auftrat. Auf Wasserzusatz entstand eine milchige Trübung, dann schied sich eine halbfeste Masse ab, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit dem bei 123° schmelzenden Oxim des Naphthalidmethylphenylketons identisch erwies. Bei der Analyse gaben 0·2110 *g* Substanz bei 735 *mm* und 15° C. 8·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

[1] Gaz. chim., 21, 136.

[2] Gaz. chim., 22, 139 und 22, 164.

[3] Ebenda, 22, 183.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N$
N..........	4·51	4·41

Für diese Umsetzung dürfte die folgende Erklärung befriedigen: Die Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrates spaltet das Phenylhydrazin aus dem Hydrazon ab, dessen leichte Zersetzbarkeit constatiert worden ist, und die freigewordene Carbonylgruppe reagiert mit dem Hydroxylamin. Auch diese Reaction spricht demnach zu Gunsten der Hydrazonformel.

Es gelang mir jedoch nicht, durch Umlagerung aus dieser Verbindung, wie es Hamburger geglückt ist, ein isomeres Pyrazolinderivat zu erhalten; ebensowenig konnte ich eine Verbindung, welche durch Einwirkung zweier Molecüle Phenylhydrazin auf ein Molecül Keton erwartet werden durfte, darstellen, da bei Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, entweder das oben beschriebene Hydrazon, oder bei höherer Temperatur, sowie bei Versuchen ohne Lösungsmittel Producte resultierten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Naphthaliddimethylketon. Eine Lösung von 2 *g* Substanz in Alkohol wurden mit 2 *g* Phenylhydrazin versetzt und mit Eisessig angesäuert. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach drei Tagen abfiltriert wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135 bis 140° schmolzen. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1614 *g* Substanz 0·4518 *g* Kohlendioxyd und 0·0729 *g* Wasser.

II. 0·3055 *g* Substanz bei 754 *mm* und 19° C. 8·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$
	I.	II.	
C........	76·35	—	76·36
H	5·02	—	5·46
N........	—	8·80	8·48

In Wasser ist der Körper so gut wie unlöslich, er wird von Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht, wenig von Äther aufgenommen. In Chloroform löst er sich leicht mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen durch braune Nuancen in Kirschroth übergeht. Bei Benetzung mit concentrierter Schwefelsäure färbt sich die Substanz braunroth und löst sich mit gelbgrüner Farbe, ein Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt einen Umschlag in Gelblichbraun. Beim Erwärmen wird die schwefelsaure Lösung kirschroth. Kaliumbichromat erzeugt in der concentriert schwefelsauren Lösung der Substanz eine immer dunkler werdende Rothfärbung, die schließlich in Schwarzgrün übergeht. Concentrierte Salpetersäure färbt den Körper bei der Benetzung roth und löst ihn mit braungelber Farbe, bald trübt sich die Lösung. Die gelbe, schwefelsaure Lösung wird durch ein Körnchen Kaliumnitrit dunkler. In alkoholischer Lösung gibt der Körper mit Oxydationsmitteln keine Farbreactionen. Er löst sich in concentrierter Salzsäure mit gelber Farbe und spaltet beim Kochen dieser Lösung Phenylhydrazin ab, welches durch Fehling'sches Reagens nachgewiesen wurde. Diese Spaltung in das Keton und Phenylhydrazin gelingt auch bei dieser Verbindung schon durch kurzes Aufkochen mit alkoholischer Salzsäure von einem der angewandten Substanzmenge äquivalenten Säuregehalte, und auch gegen wässerige und alkoholische Lauge verhält sich die Substanz genau so wie das Hydrazon des Naphthalidmethylphenylketons.

Kocht man die Substanz einige Zeit mit dem Zwei- bis Dreifachen der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung, so fällt Wasser, nachdem ein Theil des Alkohols verdunstet ist, eine Schmiere aus. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung derselben wurde ein Körper erhalten, der durch seinen Schmelzpunkt (172 bis 175°) und durch das Ergebnis einer Analyse als das Chlorhydrat des Oxims vom Naphthaliddimethylketon erkannt wurde.

0·1920 *g* gaben 0·0920 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3NCl$
Cl.........	11·80	12·18

Die Substanz verhält sich demnach genau so, wie das Naphthalidmethylphenylketonphenylhydrazon, und muss daher als Naphthaliddimethylketonphenylhydrazon

$$\begin{array}{l} \text{—CH—CH}_2\text{—C—CH}_3 \\ \quad >\text{O} \qquad \Vert \\ \text{—C}=\text{O} \quad \text{N—NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$$

bezeichnet werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Naphthalidmethylphenylketon. 3 *g* feinzerriebenes Keton wurden, mit concentriertem wässerigen Ammoniak angerührt, stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb, was darauf hinweist, dass ein Theil der Substanz als Ammoniumsalz in Lösung geht. Nach etwa viertägigem Stehen war der feinpulverige Niederschlag in feine weiße Nadeln umgewandelt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 163° schmolzen und sich als stickstoffhältig erwiesen.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1755 *g* Substanz 0·5120 *g* Kohlendioxyd und 0·0815 *g* Wasser.

II. 0·2896 *g* Substanz bei 740 *mm* und 18° C. 12·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_2$
	I.	II.	
C	79·55	—	79·70
H	5·15	—	5·00
N	—	4·65	4·65

Demnach hat ein Molecül Ammoniak auf ein Molecül Keton unter Austritt eines Molecüles Wasser eingewirkt:

$$C_{20}H_{14}O_3 + NH_3 = C_{20}H_{15}NO_2 + H_2O.$$

Die Substanz ist in heißem Wasser und Äther wenig löslich, dagegen wird sie von Alkohol, Eisessig und Chloroform

leicht aufgenommen, in concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die Flüssigkeit wird allmählich roth mit gelbem Stich, Wasser fällt grünlichgelbe Flocken aus.

Wollte man die Structur des Reactionsproductes von Ammoniak auf Naphthalidmethylphenylketon aus den Regeln ableiten, welche vor kurzem H. Meyer[1] für die Reaction zwischen Ammoniak und Lactonen auf Grund einer kritischen Sichtung der in der Literatur zerstreuten Einzelbeobachtungen aufgestellt hat, so könnte man der Substanz die Formel eines Oxysäureamids zusprechen, was mit ihrer Zusammensetzung nicht in Übereinstimmung wäre. Diese widerspricht aber doch nicht den eben citierten Regeln, denn alle Verbindungen, welche durch Condensation von Aldehydosäuren mit Ketonen dargestellt worden sind, spalten, sobald der Lactonring geöffnet wird, die alkoholische Hydroxylgruppe unter Bildung einer doppelten Bindung ab, die so entstehende ungesättigte Säure lagert sich aber, wenn sie aus ihren Salzen freigemacht wird, in die lactonartige Pseudosäure um. Ähnlich könnte man sich den Vorgang auch hier vorstellen, etwa nach folgendem Schema:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}-CH_2-CO-C_6H_5\\ \qquad\rangle O\\ \underset{\underset{O}{\parallel}}{C}\end{matrix}\right. + NH_3 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}\begin{matrix}-CH_2-CO-C_6H_5.\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ CONH_2\end{matrix}\right.$$

das Oxysäureamid spaltet sofort Wasser ab,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH=CH-CO-C_6H_5,\\ CO-NH_2\end{matrix}\right.$$

und das ungesättigte Amid lagert sich um in Phenacylnaphthalimidin:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}-CH_2-CO-C_6H_5.\\ \qquad\rangle NH\\ \underset{\underset{O}{\parallel}}{C}\end{matrix}\right.$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, 20, 717.

Dass diese letztere Umlagerung wirklich stattfindet, dafür spricht vor allem die weiße Farbe des Ammoniakderivates, denn alle bisher in dieser Körperclasse beobachteten Verbindungen, welche die Gruppe —CH=CH—CO— enthalten, sind gelb gefärbt.

Umlagerung des Phenacylnaphthalimidins. Eine alkoholische Lösung des Imidins, welche eine der angewandten Substanz äquivalente Menge Salzsäure enthält, nimmt beim Kochen zuerst eine gelbe, dann eine blaugrüne Farbe an. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Reactionsgemische glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 212° ab; dieselbe Umwandlung erfolgt auch schon beim Kochen mit wässeriger Salzsäure. Anderseits entsteht der nämliche Körper, wenn das Imidin mit etwa zehnprocentiger Kalilauge unter Zusatz von so viel Alkohol, als zur Lösung der Substanz erforderlich ist, wenige Minuten gekocht wird. Die Reaction geht unter partieller Zersetzung der Substanz vor sich, denn es ist deutlich Geruch nach Acetophenon bemerkbar, welches auch durch die Darstellung seines bei 105° schmelzenden Hydrazons nachgewiesen wurde. Die von den Nadeln abfiltrierte, gelb bis rothbraun gefärbte Flüssigkeit schied beim Ansäuern eine citronengelbe, amorphe, stickstoffhaltige Masse ab, die bisher noch nicht in einem zur Analyse verwendbaren Zustande erhalten worden ist. Dieser Körper ist in Alkalien leicht löslich und löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf.

Dass die beiden auf verschiedenem Wege bereiteten, bei 212° schmelzenden Präparate identisch sind, geht aus dem Umstande hervor, dass ein Gemenge beider auch scharf bei 212° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, ohne dass der Schmelzpunkt eine Veränderung erfahren hätte.

I. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·4503 *g* Kohlendioxyd und 0·0730 *g* Wasser.

II. 0·2631 *g* Substanz gaben bei 20° C. und 750 *mm* 11·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_2$
	I.	II.	
C	79·80	—	79·73
H	5·27	—	4·98
N	—	4·89	4·65

Die Substanz ist daher isomer oder polymer mit jener, aus der sie entstanden ist.

Die nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergibt, dass die beiden Verbindungen dasselbe Moleculargewicht besitzen.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{20}H_{15}NO_2$
18·7	0·1520	0·23	248	301
18·7	0·2800	0·43	245	—

Die Substanz ist in Alkohol und Benzol, selbst in der Wärme, sehr schwer löslich, von concentrierter Schwefelsäure wird sie mit prachtvoll karminrother Farbe gelöst, die namentlich in dünnen Schichten einen violetten Stich hat, wodurch sie sich von der Lösung des isomeren Körpers in concentrierter Schwefelsäure unterscheidet. Durch Wasser werden aus dieser Lösung tiefgelbe Flocken gefällt.

Wird der gelbe Körper anhaltend mit Kalilauge gekocht, so wird er vollständig zersetzt, es wird Acetophenon abgespalten und die oben erwähnte, aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern erhaltene gelbe Substanz gebildet.

Über die Structur der dem Imidin isomeren gelben Verbindung kann ich mich vorläufig nicht mit Bestimmtheit aussprechen, doch spricht die gelbe Farbe und die verhältnismäßig leicht erfolgende Abspaltung von Acetophenon dafür, dass die Atomgruppe —CH=CH—CO— in derselben enthalten ist, und man wäre dann geneigt, anzunehmen, dass dieselbe sich zu

dem Imidin verhält, wie die Säure zur Pseudosäure, welche Beziehung in folgender Structurformel zum Ausdrucke käme:

$$\text{C}_{10}\text{H}_6\begin{cases}\text{—CH—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5 \\ \quad\;\rangle\text{NH} \\ \text{—C} \\ \quad\| \\ \quad\text{O}\end{cases} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_6\begin{cases}\text{—CH}=\text{CH—CO—C}_6\text{H}_5. \\ \text{—C—NH}_2 \\ \quad\| \\ \quad\text{O}\end{cases}$$

Doch sprechen auch manche Umstände gegen diese Auffassung, vor allem die Beständigkeit der gelben Verbindung, insoferne es weder durch Alkalien, noch durch Säuren gelingt, Ammoniak abzuspalten, ferner die Unwahrscheinlichkeit einer derartigen Ringöffnung. Es wird weiterer, eingehender Untersuchungen bedürfen, um die Frage ins klare zu stellen.

Phenacylnaphthalimidinoxim. Man erhält dieses Oxim leicht, wenn man Phenacylnaphthalimidin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat drei Tage sich selbst überlässt. Nach Verdünnen des Gemenges mit Wasser und Verdampfen eines Theiles des vorhandenen Alkohols scheidet sich ein krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes Pulver ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, unter dem Mikroskope anscheinend rhomboedrische Krystalle vom Schmelzpunkt 208° lieferte.

0·1412 *g* Substanz gaben bei 732 *mm* und 15° C. 11·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$
N	9·12	8·9

In Wasser ist die Substanz so gut wie gar nicht, in Alkohol auch beim Erwärmen nur schwer löslich. Ebenso wie das bei 123° schmelzende Oxim des Naphthalidmethylphenylketons, spaltet auch diese Substanz beim Kochen mit Salzsäure die Oximgruppe leicht ab; als Structurformel dieser Verbindung wird man also folgende anzunehmen haben:

$$\text{C}_{10}\text{H}_6\begin{cases}\text{—CH—CH}_2\text{—C—O}_6\text{H}_5. \\ \quad\;>\text{NH} \quad\;\; \| \\ \text{—CO} \qquad\quad \text{NOH}\end{cases}$$

Versuche, denselben Körper, ausgehend vom Naphthalidmethylphenylketoxim, durch Einwirkung von Ammoniak darzustellen, hatten keinen Erfolg. Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch im Druckrohre bei 100°, wurden vergeblich in Anwendung gebracht. Während in der Kälte ein kleiner Theil der Substanz mit gelber Farbe unter Salzbildung in Lösung gieng und auf Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden konnte, wurde der größte Theil unverändert zurückgewonnen. Aus dem in der Wärme gebildeten schmierigen Reactionsproducte konnte keine reine Substanz isoliert werden.

Naphthaliddimethylketon. 2 *g* Substanz wurden mit concentriertem wässerigen Ammoniak angerührt, wobei zunächst ein großer Theil unter Salzbildung mit gelber Farbe in Lösung gieng. Nach längerem Stehen schieden sich weiße Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 142° schmolzen.

I. 0·1765 *g* Substanz gaben 0·4870 *g* Kohlendioxyd und 0·0895 *g* Wasser.

II. 0·1910 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* und 17° C. 10·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$
C	75·26	—	75·31
H	5·63	—	5·44
N	—	5·99	5·86

Die Substanz ist in kaltem Wasser kaum, ziemlich gut in heißem Wasser löslich und wird von Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, schwer von Äther aufgenommen. Concentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

Aus denselben Gründen, welche bei der Auffassung des weißen Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Naphthalidmethylphenylketon als Phenacylnaphthalimidin maßgebend waren, ist dieser Körper als Acetonylnaphthalimidin zu bezeichnen:

$-CH-CH_2-CO-CH_3$

$>NH$

$-CO$

Die Umlagerung dieser Verbindung verläuft nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Ammoniakderivate des Naphthalidmethylphenylketons. Schon sehr verdünnte Salzsäure verschmiert die Substanz zu einer braunen Masse. Nach dem Kochen des Körpers mit verdünnter alkoholischer oder wässeriger Kalilauge schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus der gelb bis braun gefärbten Lösung ab, die aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigten (gewöhnlich um 130°). Nach öfterem Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol, in welchen Lösungsmitteln die Substanz leicht löslich ist, wurde wieder der Schmelzpunkt des Acetonylnaphthalimidins (142°) erreicht, nur war das Präparat schwach gelb gefärbt und gieng in concentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe in Lösung. Die Analyse lieferte keine brauchbaren Zahlen. Auch das Acetonylnaphthalimidin zersetzt sich schon bei kurzem Kochen mit Alkali theilweise in Aceton und einen in Alkalien leicht löslichen, gelben, amorphen Körper.

Acetonylnaphthalimidinoxim erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von Acetonylnaphthalimidin mit Hydroxylaminchlorhydrat in Reaction bringt. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich beim Verdünnen mit Wasser aus der Lösung ein Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopische, glitzernde Prismen von weißer Farbe bildete und bei 233° schmolz.

0·2141 *g* Substanz gaben bei 743 *mm* und 14° C. 20·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$
N	10·86	11·02

Die in Wasser kaum, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht lösliche Substanz spaltet

mit Salzsäure die Oximgruppe ab und ist als Acetonylnaphthalimidinoxim aufzufassen:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH-CH_2-C-CH_3 \\ \quad \rangle NH \quad \| \\ CO \qquad\quad NOH \end{cases}$$

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, der angenehmen Pflicht nachzukommen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Guido Goldschmiedt, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten durch Rath und That unterstützte, sowie der löblichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für die mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit verliehene Subvention meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis der β-Benzoylpicolinsäure

von

Dr. Berthold Jeiteles.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Mittheilung über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon gemacht.[1] Ich habe damals die Untersuchung fortgesetzt, bin aber durch persönliche Verhältnisse verhindert gewesen, die Arbeit zum Abschlusse zu bringen. Erst in der letzten Zeit konnte ich den Gegenstand wieder aufnehmen, um die damals gemachten Beobachtungen zu Ende zu führen. Ich erlaube mir nun, dieselben zu veröffentlichen, obwohl auch jetzt der Gegenstand nicht erschöpfend behandelt ist, weil meine Berufsthätigkeit mir voraussichtlich nicht gestatten wird, in der nächsten Zeit im Laboratorium thätig zu sein.

Behandlung der β-Benzoylpicolinsäure mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung.

Bei der Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons der Säure beobachtete ich,[2] dass unter Austritt von 2 Molecülen Wasser Anhydride entstanden, bei denen eine Ringschließung im Molecüle stattgefunden. Ich habe nun auch ein nicht substituiertes Hydrazon dargestellt und dieselbe Beobachtung gemacht.

5 *g* Substanz wurden in siedender Kalilauge gelöst und mit 6 *g* Hydrazinsulfat 4 *g* Ätzkali und circa 300 cm^3 Wasser

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 515.
[2] Monatshefte für Chemie, XVII, 524, 526.

durch einige Stunden bei gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten krystallisierte eine Substanz, die bei 231° sinterte und bei 236° schmolz. Sie bildet weiße glänzende Schuppen, die in verdünntem Alkohol und auch in heißem Wasser löslich sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·1551 *g* Substanz gaben 0·0628 *g* Wasser und 0·3956 *g* Kohlensäure.

II. 0·1918 *g* gaben bei 25° C. und 744 *mm B* 32·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

III. 0·1001 *g* gaben bei 14° C. und 753 *mm B* 16·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_9N_3O$
	I	II	III	
C........	69·56	—	—	69·95
H........	4·49	—	—	4·03
N........	—	18·57	19·09	18·83

Das Molecül der Substanz stellt sich folgendermaßen dar:

CH
CH CH
CH C CH
N
C NH
CH C
C CO
CH N
CH

Es ist demnach 3-Phenylchinolinazon.

Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden neue Mengen Krystalle gewonnen. Die letzte Mutterlauge erstarrte gelatinös. Nach tagelangem Stehen schied sich schwefelsaures Hydrazin aus.

In Salzsäure ist die Substanz leicht löslich. Über Kalk gestellt, schieden sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 210

bis 211° aus. Sie geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der, aus kochender Salzsäure umkrystallisiert, feine rothgelbe Nadeln darstellt.

3-Phenyl-*n*-Äthylchinolinazon.

Das 3-Phenylchinolinazon wurde in Äthylalkohol gelöst und mit Jodäthyl und Kalilauge 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach theilweisem Abdunsten des Alkohols wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein käsiger weißer Niederschlag entstand. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, stellte derselbe lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 164° dar. Von den in sehr geringer Menge nebenbei ausgefallenen schuppenförmigen Krystallen musste durch oftmaliges Umkrystallisieren getrennt werden.

0·2110 *g* Substanz gaben 0·1015 *g* Wasser und 0·5544 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O$
C	71·66	71·71
H	5·35	5·18

In ganz analoger Weise wurde die Methylierung vorgenommen. Das Methylproduct stellt lange weiße Nadeln dar, die nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 173 bis 175° zeigten.

Äthyl- und Methylester der β-Benzoylpicolinsäure.

Die Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz weniger Tropfen concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade durch mehrere Stunden erwärmt. Nach Abdunsten des größten Theiles des Alkohols wurde in Wasser gegossen, wobei nach längerer Zeit weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 108 bis 109° ausfielen. Dieselben können ohne Gefahr der Verseifung aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

I. 0·2500 *g* Substanz gaben 0·6384 *g* Kohlensäure und 0·1062 *g* Wasser.

II. 0·2855 *g* Substanz gaben 0·7266 *g* Kohlensäure und 0·1366 *g* Wasser.

III. 0·1819 *g* Substanz gaben 0·1571 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$
	I	II	III	
C	69·66	69·41	—	70·58
H	4·72	5·32	—	5·09
OC_2H_5	—	—	16·59	17·64

Der Äthylester wurde auch vermittels des β-Benzoylpicolinsäurechlorids dargestellt, das ich nach der von H. Meyer[1] angegebenen Methode bei Behandlung der Säure mit Thionylchlorid erhielt. Das Chlorid selbst bildete ein Öl, das erst nach tagelangem Stehen erstarrte.

In analoger Weise wurde der Methylester aus der Säure, Methylalkohol und concentrierter Schwefelsäure dargestellt. Durch Wasserzusatz schieden sich aus der methylalkoholischen Lösung Öltropfen ab, die sehr langsam zu Krystallen erstarrten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 75 bis 80° und erhöhte sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 91°.

Bei einer zweiten Darstellung, wobei nur kürzere Zeit gekocht wurde, fielen bei sehr langsamem Erkalten der methylalkoholischen Lösung, die etwas concentrierte Schwefelsäure enthielt, große, glänzende, dicke Prismen aus. Dieselben verwitterten so rasch an der Luft, dass ihre Wägung nicht möglich war. Die verwitterte Substanz schmolz bei 147° unter Gasentwickelung, ebenso wie β-Benzoylpicolinsäure. Ich muss annehmen, dass die glänzenden Krystalle eine Verbindung der β-Benzoylpicolinsäure mit Methylalkohol darstellen. Wegen der raschen Veränderung der Substanz konnte dieselbe nicht analysiert werden.

Reduction der β-Benzoylpicolinsäure.

5 *g* Säure wurden in concentriertem Ammoniak heiß gelöst und in die Lösung allmählich Zinkstaub eingetragen. Nach

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 111.

zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom (überschüssigen) Zinkstaub abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich in einigen Tropfen überschüssiger Säure in der Wärme löste. Die heiße Lösung wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt. Beim Erkalten fiel eine krystallisierte blaue Substanz aus, die mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer schieden sich weiße, verästelte, glänzende Nadeln ab, die bei 117° sinterten und bei 122° sich verflüssigten. In Alkohol ist die Substanz, ebenso wie in Wasser, ziemlich schwer löslich.

I. 0·2404 *g* Substanz gaben bei 21° C. und 727·56 *mm* 14·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·2071 *g* Substanz gaben 0·0794 *g* Wasser und 0·5616 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{13}H_9NO_2$
C........	—	73·94	73·93
H........	—	4·26	4·26
N........	6·71	—	6·63

Der bei der Reduction entstandene Körper ist demnach β-Benzhydryl-Picolinsäurelacton, dem folgende Constitutionsformel zukommt:

```
        CH
     /     \\
   CH       CH
   ||        |
   CH       CH
     \\  C  //
        |
      CH—O
        |     \
     // C \\
   CH       C—CO
   |        ||
   CH       N
     \\    /
       CH
```

Für diese Formel spricht auch die Unlöslichkeit der Substanz in kohlensaurem Natron und die bloß allmählich vor sich gehende Lösung in Kalilauge.

In analoger Weise hat auch Rotering[1] bei der Reduction der *o*-Benzoylbenzoesäure die Bildung eines lactonförmigen Körpers, des Phenylphtalids, beobachtet.

---

[1] J., 1875, 596.

Über einige Derivate der β-Kresotinsäure

von

phil. stud. **Max Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Gegensatze zu der schon gründlich studierten Salicylsäure ist das Gebiet der Kresotinsäuren, namentlich das der β-Kresotinsäure $COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3$, noch wenig eingehend untersucht worden.

Über Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, einige Substitutionsproducte der letztgenannten Säure zu studieren, da es von Interesse war, den Einfluss der zum Hydroxyle der Salicylsäure orthoständigen Methylgruppe kennen zu lernen.

Die inzwischen von Einhorn,[1] ferner von Thiele und Eichwede[2] auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten deckten sich zum Theile mit den von mir bereits gefundenen Resultaten, zum Theile ergaben sich auch im weiteren Verlaufe meiner Arbeit Differenzen, deren Darlegung mir in den folgenden Blättern gestattet sei.

Nitro-o-Kresotinsäure.

CH_3 — OH — COOH — NO_2 (Benzolring)

Was zunächst die Nitrierung der *o*-Kresotinsäure anlangt, ergab mir die von Einhorn angegebene Methode, bei wieder-

[1] Ann., Bd. 311, S. 47.

[2] Ann., Bd. 311, S. 377.

holten Versuchen, insofern ein abweichendes Resultat, als die Nitrokresotinsäure durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol allein nicht rein erhalten werden konnte. Bei möglichst genauer Einhaltung der Vorschrift war die gewonnene Säure immer ein intensiv gelb gefärbter Körper, dessen Gelbfärbung durch Umkrystallisieren nicht zu beseitigen war und dessen Schmelzpunkt tiefer, als der von Einhorn angegebene gefunden wurde. Da die Analyse auch einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergab, dürfte die Substanz durch geringe, aber schwer zu entfernende Mengen eines höher nitrierten Körpers verunreinigt gewesen sein.

Eine gute Methode, die genannte Säure rein zu erhalten, ergab sich durch Acetylierung und nachfolgende Verseifung. Die so behandelte Säure stellt weiße, kaum einen Stich ins Gelbliche zeigende, glänzende Nädelchen dar, die den von Einhorn angegebenen Schmelzpunkt (199°) aufwiesen.

Äthylester der Nitro-*o*-Kresotinsäure.

Einhorn gelang die Esterificierung der Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäuregas nicht, und er stellte den Ester durch Nitrierung des *o*-Kresotinsäureäthylesters dar. Bei den von mir diesbezüglich unternommenen Versuchen konnte ich die Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäuregas zuerst unter Zusatz von dreiprocentiger Schwefelsäure verestern, wobei es sich aber zeigte, dass ein erhöhter Zusatz von Schwefelsäure (etwa bis 20%) die Ausbeute an Ester wesentlich verbesserte. Die Sättigung mit Salzsäuregas wurde zuerst in der Kälte, sodann in der Siedehitze und hernach wieder in der Kälte vorgenommen. Der auf diesem Wege dargestellte Ester entstand in guter Ausbeute.

Ich habe mich überzeugt, dass die Esterification mit Alkohol und Salzsäure allein, ohne Anwendung von Schwefelsäure, wenn auch nicht in so guten Ausbeuten, möglich ist.

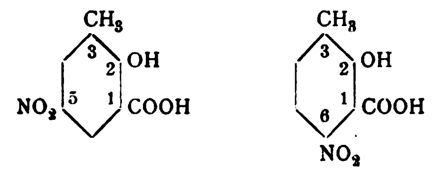
Die Bestimmung der Methoxylgruppe ergab nachstehendes Resultat:

0·1002 *g* gaben 0·103 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N$	Gefunden
C_2H_5O	20·0	19·77

Auf Grund der Beobachtung, dass die Esterificierung der Säure auf directem Wege nicht gelang, kommt Einhorn, indem er ausdrücklich sagt, dass er Versuche zur Ermittelung der Stellung der Nitrogruppe nicht unternommen habe, zu dem Schlusse, es sei für die Stellung der Nitrogruppe außer dem zu erwartenden Orte 5, entsprechend dem V. Meyer'schen Esterificierungsgesetze auch noch der Ort 6 in Betracht zu ziehen, wie aus nachstehendem Schema ersichtlich ist:



Die Möglichkeit der Esterificierung der Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäure lässt, mit Beziehung auf V. Meyer's Esterificierungsgesetz, die Stellung in 6 außer Betracht fallen, und es kommt somit der Ort 5 in Frage. Der Beweis für diese Stellung konnte auf zweifachem Wege erbracht werden.

Der Äthylester der Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde mit Zinn und Salzsäure, bei gleichzeitiger Überschichtung mit Äther,[1] zu der entsprechenden Aminoverbindung reduciert. Letztere zeigte den Schmelzpunkt 106°, also um 4° höher, als der von Einhorn gefundene.

Dieser Aminoester wurde nun nach der Sandmeyer'schen Methode diazotiert und bromiert. Ein Gemisch von 4 *g* Kupferspänen, 9 *g* Bromkalium, 3 *g* Kupfersulfat, 3 *g* Schwefelsäure und 18 *g* Wasser wurde in einem Kolben am Rückflusskühler bis annähernd zur Entfärbung gekocht, sodann 4 *g* des gut zerriebenen Aminoesters, bei gleichzeitiger Entfernung der Flammen, zugesetzt, wieder bis fast zum Sieden erhitzt und

[1] Ann., 211, 49.

allmählich eine Lösung von 2 *g* Natriumnitrit in 8 *g* Wasser unter kräftigem Umschütteln zugeträufelt, wobei eine ziemlich heftige Entwickelung von Stickoxyd und Stickstoff eintrat. Nach dem Erkalten wurde der ganze Kolbeninhalt mit Äther tüchtig ausgeschüttelt und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine rothe, zähe, von Krystallen durchsetzte Schmiere, deren Trennung auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht möglich war. Die Trennung gelang jedoch vollständig durch Übertreiben mit Wasserdampf. Zu diesem Zwecke wurde der gesammte Rückstand der ätherischen Lösung in einem Kolben in Wasser suspendiert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis nichts mehr übergieng. Das Destillat zeigte weiße, im Wasser suspendierte Krystalle, während im Kolben die Schmiere zurückgeblieben war. Von den letztgenannten Krystallen wurde nun abfiltriert und dieselben aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese stimmten in Aussehen, Farbe und Schmelzpunkt vollkommen mit dem von Thiele und Eichwede dargestellten Äthylester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure überein, deren Constitution erwiesen ist durch die Überführung in dasjenige Bromnitrokresol, welches als *p*-Brom-*o*-Nitro-*o*-Kresol bekannt ist. Eine Mischung des durch Diazotierung erhaltenen 5-Brom-*o*-Kresotinsäureäthylesters und des auf directem Wege dargestellten Esters ergab keine Änderung im Schmelzpunkte, nämlich 75°.

Der durch Diazotierung gewonnene Ester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure wurde nun durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler verseift. Aus der alkalischen Lösung wurde sodann die Säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltene Säure zeigte, abgesehen von dem etwas höher liegenden Schmelzpunkte, dieselben Eigenschaften wie die von Thiele und Eichwede bereits beschriebene *p*-Brom-*o*-Kresotinsäure. Ich fand den Schmelzpunkt bei 236°,[1] gegen den angegebenen von 231 bis 232°.

[1] Der höhere Schmelzpunkt wurde auch bei dem durch Bromierung der *o*-Kresotinsäure gewonnenen Präparate beobachtet.

Das Resultat vorstehender Untersuchung ergibt also für die Stellung der Nitrogruppe unzweifelhaft den Ort 5, entsprechend dem Schema:

CH_3, OH, NO_2, $CO.OC_2H_5$ → CH_3, OH, NH_2, $CO.OC_2H_5$ → CH_3, OH, Br, $CO.OC_2H_5$ →

CH_3, OH, Br, COOH

Der zweite Weg zur Beweisführung für die Stellung der Nitrogruppe bot sich in der 5-Amino-*o*-Kresotinsäure, die von R. Nietzki und F. Ruppert[1] zuerst auf folgendem Wege dargestellt worden war: Orthokresotinsäure wird mit Diazobenzol condensiert. Der entstandene Farbstoff geht bei der Reduction mit Zinnchlorür in Amino-*o*-Kresotinsäure über.

Die genannten Autoren zeigten, dass diese bei der Destillation mit Kalkhydrat ein Amino-*o*-Kresol liefert, das bei der Oxydation Toluchinon gibt. Die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl ist durch die eben geschilderte Umsetzung erwiesen. Es handelte sich jetzt darum, festzustellen, ob der Amino-*o*-Kresotinsäureäthylester, dessen Darstellungsweise bereits eingangs dieser Abhandlung beschrieben worden ist, bei der Verseifung die von Nietzki und Ruppert dargestellte *p*-Amino-Kresotinsäure oder ein Isomeres liefern würde. Die Ausführung des Versuches ergab eine Amido-*o*-Kresotinsäure, welche mit der bereits erwähnten *p*-Amino-*o*-Kresotinsäure identisch ist.

Da nun der Amino-*o*-Kresotinsäureäthylester durch Reduction aus dem Nitro-*o*-Kresotinsäureester entstanden ist und durch Verseifung die 5-Amido-*o*-Kresotinsäure lieferte, so kommt auch der Nitrogruppe die Parastellung zum Hydroxyl, d. h. der Ort 5 zu.

[1] Ber., 23, 3477.

5-Nitro-Acetyl-*o*-Kresotinsäure.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde mit der ungefähr sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid, worin sie sich rasch löst, eine Stunde lang am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, die Lösung nach dem Erkalten in Wasser eingegossen und so lange mit demselben geschüttelt, bis das Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen war. Aus der essigsauren Lösung, die sich während dieses Processes erwärmt hat, scheiden sich beim Abkühlen büschelförmig zusammengesetzte Krystallmassen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus nur durch wenig Wasser verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 142° zeigten und schwach gelblich gefärbt waren.

Der Acetylkörper ist löslich in Alkohol, weniger in Eisessig und Wasser. Mit Eisenchlorid gibt er keine Farbenreaction.

I. 0·2384 *g* gaben 0·4355 *g* Kohlendioxyd und 0 085 *g* Wasser.

II. 0·235 *g* gaben 12 cm^3 Stickstoff bei 21° und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$	Gefunden I	Gefunden II
C........	50·21	49·84	—
H	3·77	3·97	—
N	5·86	—	5·8

Das Acetylproduct gibt, wie schon erwähnt, ein gutes Mittel an die Hand, die *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure rein zu erhalten.

Versuch der Bromierung der 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure.

Sehr energischen Widerstand setzt die Nitrokresotinsäure der Einführung von Halogen entgegen; ebenso gestattet, wie später gezeigt werden wird, die 5-Brom-*o*-Kresotinsäure die Einführung einer Nitrogruppe nicht.

Die in ersterer Hinsicht unternommenen Versuche verliefen resultatlos und ich möchte in Kürze die Art und Weise der

hiebei in Anwendung gekommenen Mittel anführen, um darzuthun, ein wie großer Widerstand der Einführung von Brom entgegengesetzt wird.

1. 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, mit der berechneten Quantität Brom in Eisessig unter Zusatz eines Tropfens Bromwasserstoffsäure versetzt, einige Stunden stehen gelassen und sodann durch 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

2. Die Säure wurde mit Brom im Überschusse unter Zusatz eines Körnchens Aluminiums versetzt, am Wasserbade erhitzt, wobei zwar reichlich Bromwasserstoff entweicht, aber aus dem Rückstande kein brauchbares Product isoliert werden konnte; ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure konnte zurückgewonnen werden.

3. Derselbe Versuch wie in 2, mit Ersatz des Aluminiums durch Jod, ergab ein ähnliches Resultat.

4. Die Säure wurde im Bombenrohre in Eisessiglösung mit der molecularen Menge Brom und einer Spur Jod durch 2 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich Druck in demselben, aber auch dieser Versuch war ohne den gewünschten Erfolg geblieben.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid.

Die vor kurzem von H. Meyer im hiesigen Laboratorium studierte Methode zur Darstellung von Chloriden organischer Säuren mittels Thionylchlorid ermöglichte es mir, auf verhältnismäßig einfache Weise eine Reihe von Derivaten der 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure herzustellen, deren Darstellung mit Benützung von Phosphorpentachlorid voraussichtlich, wie die Erfahrungen bei der Salicylsäure lehren, große Schwierigkeiten sich entgegengestellt hätten.

Was zunächst das Chlorid der *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure als Ausgangsmaterial für die im folgenden zu beschreibenden Derivate betrifft, so war dasselbe, wie Meyer[1] bereits beiläufig mitgetheilt hat, durch Lösen und Kochen der Nitro-*o*-Kresotinsäure in Thionylchlorid leicht zu erhalten. Nach Entfernung

[1] Monatshefte für Chemie, 22.

des größten Theiles des überschüssigen Thionylchlorids bot das Chlorid eine Masse von kleinen, schwach gelblichweißen Krystallen vom Schmelzpunkte 86 bis 88° und von einem eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruche. Die Ausbeute ist quantitativ, was aus folgendem Versuche hervorgeht. Eine gewogene Menge der nitrierten Kresotinsäure wurde in einem gewogenen Rohre mit Thionylchlorid behandelt und das Rohr nach vollendeter Reaction und Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids wieder gewogen.

0·5055 *g* Säure gaben 0·5484 *g* Chlorid, was einer Ausbeute von 99·1% entspricht. Das Product wurde direct zur Analyse verwendet, welche Aufschluss über die Reinheit desselben gibt.

I. 0·1491 *g* Chlorid gaben 0·0992 *g* Chlorsilber.
II. 0·2184 *g* Chlorid gaben 12·8 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 24° und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_6O_4NCl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl	16·48	16·44	—
N	6·49	—	6·50

Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol, wobei natürlich vollkommen getrocknetes Benzol in Anwendung kommen muss und krystallisiert daraus, über Paraffin gestellt, in wohlausgebildeten, rhombischen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern, dabei weiß und undurchsichtig werdend.

Der Äthylester, der durch Eintragen des Chlorids in absolutem Alkohol dargestellt wurde, zeigte übereinstimmende Eigenschaften mit jenen des auf anderem Wege dargestellten Präparates. Erwähnt sei nur, dass derselbe in quantitativer Ausbeute nach vorstehender Methode erhalten wurde.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäureamid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde unter Kühlung in concentriertes Ammoniak eingetragen, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintrat. Von dem festen Körper, der sich so-

gleich ausschied, wurde abfiltriert und das Filtrat unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur völligen Verjagung des Ammoniaks eingedampft, wodurch sich noch weiter feste Substanz abschied.

Die vereinigten Substanzmengen wurden nun aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper ist darin ziemlich schwer löslich, ebenso wie in Eisessig und krystallisiert in kleinen Kryställchen von gelblicher Farbe aus, deren Schmelzpunkt 231° ist.

0·1256 *g* gaben 16·3 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$	Gefunden
N	14·29	14·35

Mit Eisenchlorid gibt das Amid eine intensive Rothfärbung.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäureanilid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde in trockenem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Anilin in Benzol versetzt, kurze Zeit zur Förderung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt und vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert. Das Filtrat ist roth gefärbt. Das Benzol wurde nun abdestilliert und der Rückstand in 96 procentigem Alkohol aufgenommen. Es ist darin schwer löslich und krystallisiert daraus rasch in schwach gelblich gefärbten, filzigen Nadeln vom Schmelzpunkte 208°. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 0·1442 *g* gaben 0·3266 *g* Kohlendioxyd und 0·0598 *g* Wasser.

II. 0·1072 *g* gaben 10·3 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 23° und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	61·77	61·72	—
H	4·42	4·57	—
N	10·3	—	10·54

Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung des Anilids dunkelroth mit einem schwachen Stich ins Violette.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurepiperidid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde in Benzol gelöst und langsam die berechnete Menge Piperidin zugesetzt, das Ganze kurze Zeit gelinde erwärmt und vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltriert. Von dem Filtrate wurde das Benzol nun abdestilliert; es hinterließ eine harzige Schmiere von gelblicher Färbung. Dieselbe konnte durch Lösung in Alkohol leicht zum Krystallisieren gebracht werden. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Stehen kleine, schwach gelblich gefärbte, glänzende Krystalle ab, die ziemlich spröde sind und beim Zerreiben ein voluminöses Pulver liefern. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

I. 0·2395 *g* gaben 0·5155 *g* Kohlendioxyd und 0·1285 *g* Wasser.

II. 0·3418 *g* gaben 32·4 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 21° und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C........	59·09	58·8	—
H........	6·06	5·9	—
N........	10·61	—	10·65

Falls ein Überschuss von Piperidin angewendet wird, ist es erforderlich, die Benzollösung vor dem Abdestillieren mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Piperidids ebenfalls Rothfärbung, doch fehlt der Stich ins Violette, welchen die 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure bei dieser Reaction zeigt.

Di-5-Nitro-*o*-Kresotinsäurephenylhydrazid.

Das Zusammenbringen von Nitrosäurechlorid mit Phenylhydrazin geschah ebenfalls wieder in Benzollösung. Das Reactionsgemisch wurde kurze Zeit am Wasserbade erwärmt vom

ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Benzols bildete der Rückstand eine roth gefärbte, zähflüssige Schmiere. Mit Alkohol am Wasserbade übergossen, verwandelte sich dieselbe sogleich zum größeren Theile in winzige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, die sich in heißem Alkohol ziemlich schwierig lösen, weshalb eine Trennung von anhaftenden Verunreinigungen leicht möglich ist. Auch in heißem Eisessig ist der Körper schwer löslich und krystallisiert aus beiden Solventien langsam in den schon erwähnten kleinen Kryställchen, die ein feines Pulver darstellen vom Schmelzpunkte 255° unter Zersetzung. Die Analyse ergab ein Resultat, aus welchem hervorgeht, dass nicht ein, sondern zwei Nitrokresotinsäurereste in das Phenylhydrazin eingetreten waren.

I. 0·1182 *g* gaben 0·2455 *g* Kohlendioxyd und 0·0445 *g* Wasser.

II. 0·106 *g* gaben 11·6 *g* Stickstoff, gemessen bei 22° und 747 *mm* Barometerstand.

III. 0·1385 *g* gaben 16·5 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 21° und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_8N_4$	Gefunden		
		I	II	III
C........	56·65	56·60	—	—
H	3·86	4·12	—	—
N........	12·02	—	12·28	12·42

Da der Eintritt von zwei Säureresten in ein Molecül Phenylhydrazin zunächst der Erwärmung des Reactionsgemisches zuzuschreiben war, wurde die Darstellung mit einem Überschusse von Phenylhydrazin, jedoch mit Ausschluss von Erwärmung wiederholt. Die Analyse stimmte mit den schon gefundenen Werten überein (Analyse III).

Versuche, um zu ermitteln, ob Phenylhydrazin bei den beschriebenen Darstellungsweisen symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert worden war, somit

```
      CH3                          CH3
     /  \ OH   HC6H5  OH   /  \
NO2 |    |      |    |     |    |
     \  / CO—N——N—OC   \  / NO2.
```

beziehungsweise

```
        CH3
       /  \ OH
NO2   |    |
       \  / CO—N—NH.C6H5
               |
               OC
          OH  /  \
             |    |
         CH3  \  / NO2
```

entstanden ist, habe ich begonnen.

5-Brom-*o*-Kresotinsäure.

Eine zweite Reihe von Versuchen habe ich mit der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure unternommen. Ich hatte diese Substanz noch vor der Publication von Thiele und Eichwede[1] nach folgendem Verfahren dargestellt, welches sowohl bezüglich der erzielten Ausbeuten, als der Reinheit des Productes dem der genannten Autoren nicht nachstehen dürfte.

Feinpulverige *o*-Kresotinsäure wird in der etwa sechs- bis achtfachen Menge Chloroform suspendiert — sie ist darin ziemlich schwer löslich — und am Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die berechnete Menge Brom, in Chloroform gelöst, in kleinen Partien zugesetzt und nun so lange gekocht, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufgehört hat.

Obwohl während der ganzen Dauer der Reaction stets ziemlich viel Ungelöstes in der Flüssigkeit suspendiert war, ist die Einwirkung doch eine vollständige und glatt verlaufende.

Nach beendigter Reaction wurde der größere Theil des Chloroforms abdestilliert. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Die Säure zeigte jetzt schon den Schmelzpunkt 236°, der durch weiteres

---

[1] Ann., 311, 377.

Umkrystallisieren nicht mehr erhöht wird; sie ist krystallinisch und von rein weißer Farbe. Die Ausbeute war fast quantitativ.

5-Brom-Acetyl-*o*-Kresotinsäure.

Die Darstellung erfolgte, wie bei der Nitrosäure. Die Essigsäureanhydrid-Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser geschüttelt. Aus der warmen, essigsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße, büschelförmig zusammengesetzte Krystallnadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren dieselben in weißen kräftigen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

I. 0·237 *g* gaben 0·3801 *g* Kohlendioxyd und 0·0729 *g* Wasser.

II. 0·1479 *g* gaben 0·1015 *g* AgBr.

III. 0·5756 *g* verbrauchten 20·7 cm^3 $^1/_{10}$normaler KOH (Bestimmung der Acetylgruppe nach Wenzel[1]).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4Br$	Gefunden I	II	III
C........	43·96	43·76	—	—
H........	3·3	3·42	—	—
Br.......	29·31	—	29·22	—
$C_2H_4O_2$...	21·98	—	—	21·58

Der Acetylkörper zeigt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

5-Brom-*o*-Kresotinsäurechlorid.

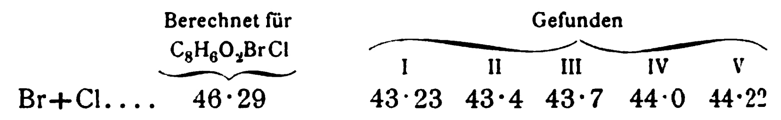
Die Bromkresotinsäure wurde mit Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht. Im Gegensatz zur *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure, die verhältnismäßig leicht in Thionylchlorid löslich ist, setzte erstere der Lösung ziemlich lange Widerstand entgegen. Eine gewogene Probe der Säure, im ebenfalls gewogenen Rohre mit Thionylchlorid behandelt, zeigte nach vollkommener Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids ein unter dem berechneten Werte liegendes Gewicht. Die folgenden Zahlen sprechen für

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, S. 609.

eine, wenn auch nur in geringem Maße, so doch unvollkommene Chlorierung.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_8H_6O_2BrCl$	Gefunden I	II	III	IV	V
Br+Cl....	46·29	43·23	43·4	43·7	44·0	44·22

Hiebei ist das Minus an Brom+Chlor jedenfalls auf Rechnung des Chlors zu setzen, da die Versuche mit vollkommen reiner Säure ausgeführt wurden.

Das Chlorid ist in Benzol leicht löslich und krystallisiert daraus, ebenso wie das Nitrokresotinsäurechlorid, in rhombischen Täfelchen, die an der Luft leicht verwittern. Der schwach aromatische Geruch tritt auch hier auf. Der Schmelzpunkt wurde bei 80 bis 85° gefunden.

Der Äthylester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure[1] wurde aus dem Chlorid durch Eintragen in absoluten Alkohol erhalten. Bemerkenswert ist, dass derselbe außerordentlich resistent ist. Durch zweistündiges Kochen mit concentrierter Salzsäure konnte keine Verseifung erzielt werden.

5-Brom-*o*-Kresotinsäureamid.

5-Bromkresotinsäurechlorid wird unter Kühlung in concentriertes Ammoniak eingetragen, die sogleich ausgeschiedenen und die durch Eindampfen erhaltenen Mengen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert der Körper langsam in weißen Blättchen. Der Schmelzpunkt wurde bei 75 bis 78° beobachtet.

I. 0·188 *g* gaben 10·6 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 25° und 740 *mm* Barometerstand.

II. 0·1043 *g* gaben 0·0849 *g* Br Ag, entsprechend 0·0361 *g* Br.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O_2NBr$	Gefunden I	II
N........	6·08	6·1	—
Br.......	34·78	—	34·64

[1] Ann., 311, 377.

Das Amid ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung zuerst Rothfärbung, die in Violett übergeht.

5-Brom-*o*-Kresotinsäureanilid.

Bromkresotinsäurechlorid wird in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Anilin kurze Zeit am Wasserbade erwärmt, vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Das Benzol lässt beim Abdestillieren eine harzige, gelb gefärbte Schmiere zurück. Durch Lösen derselben in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der heißen Lösung schieden sich bald Krystalle ab. Dieselben sind von stäbchenförmiger Beschaffenheit, weiß gefärbt, und zeigen den Schmelzpunkt 125°.

I. 0·1935 *g* lieferten 8·4 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 26° und 739 *mm* Barometerstand.

II. 0·1405 *g* gaben 0·0865 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2NBr$	Gefunden I	Gefunden II
N	4·57	4·68	—
Br	26·14	—	26·19

Mit Eisenchlorid entsteht eine schön violette Farbenreaction.

5-Brom-*o*-Kresotinsäurepiperidid.

Zu der Lösung des Säurechlorids in Benzol wurde tropfenweise die berechnete Menge Piperidin zugesetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Das Benzol hinterlässt beim Verdunsten eine zähflüssige, von Krystallen durchsetzte Masse, welche durch Zusatz von Alkohol vollständig in Krystalle verwandelt wird. Aus der alkoholischen Lösung erhält man dieselben in kleinen, weißen, glitzernden Körnern, die beim Zerreiben ein voluminöses Pulver geben. Schmelzpunkt 82 bis 84°.

I. 0·1889 *g* gaben 0·3591 *g* Kohlendioxyd und 0·0891 *g* Wasser.

II. 0·1638 *g* gaben 0·104 *g* AgBr.

III. 0·1774 *g* gaben 7·6 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 21° und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2NBr$	Gefunden		
		I	II	III
C	52·35	51·96	—	—
H	5·37	5·24	—	—
Br	26·85	—	27·04	—
N	4·70	—	—	4·77

Auch das Piperidid zeigt mit Eisenchlorid eine schöne Violettfärbung.

Ich schließe meine Arbeit nicht, ohne vorher meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir während der ganzen Dauer meiner Lernthätigkeit zukommen ließ, meinen besten Dank ausgesprochen zu haben.

Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen

von

Karl Garzarolli-Thurnlackh.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Über die bei der Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösungen auftretenden Producte sind so viele divergierende Angaben gemacht worden, dass es unmöglich erscheint, sich eine richtige Anschauung über die bei dieser Umsetzung stattfindenden Vorgänge zu bilden.

Selbst jene Chemiker, welche sich in jüngster Zeit mit dieser Frage beschäftigten, sind zu ganz entgegengesetzten Resultaten gekommen. Nach O. Brunck[1] entsteht hiebei freies Jod, Jodpentoxyd, Kaliumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumjodat und Sauerstoff, im Sinne der folgenden Gleichungen:

1. $O_3+2KJ = 2J+K_2O+O_2$,
2. $6J+3K_2O = KJO_3+5KJ$,
3. $5O_3+2J = J_2O_5+5O_2$,
4. $K_2O+O_3 = K_2O_2+O_2$,
5. $K_2O_2+2J = 2KJ+O_2$,
6. $K_2O_2+H_2O = H_2O_2+K_2O$,
7. $O_3+H_2O_2 = H_2O+2O_2$.

Péchard[2] nimmt dagegen auf Grund seiner Versuche an, dass das Jodkalium durch das Ozon zunächst zu Kaliumperjodat oxydiert wird, dieses dann mit dem überschüssigen

[1] O. Brunck, Die quantitative Bestimmung des Ozons. Ber. der deutschen chem. Ges., Bd. 33, 1832, 1900.

[2] M. E. Péchard, Actions des oxydants sur les jodures alcalins. Compt. rend., CXXX, 1705.

Kaliumjodid erst Kaliumjodat, Dikaliumperjodat und Jod bildet, welche schließlich in Jodat und Jodid übergehen.

Diese Vorgänge ließen sich durch die Gleichungen:

1. $KJ + 4O_3 = KJO_4 + 4O_2$,
2. $3KJO_4 + 2KJ + 3H_2O = KJO_3 + 2K_2H_3JO_6 + 2J$,
3. $2K_2H_3JO_6 + 2J = 2KJO_3 + 2KJ + 3H_2O$

ausdrücken.

Als diese beiden Arbeiten kurz hintereinander erschienen, war meine Untersuchung, soweit sie das Verhalten des Ozons zum Jodkalium betraf, fast abgeschlossen, und ich war nur noch damit beschäftigt, die Methode zum qualitativen Nachweise sehr kleiner Mengen von Kaliumperjodat auszuarbeiten.

Diese Arbeiten selbst aber boten mir den Anlass, auf einige Punkte derselben einzugehen, und dadurch hat sich, da mir meine Berufsgeschäfte wenig Zeit zu wissenschaftlicher Arbeit übrig lassen, die Publication meiner Untersuchung verzögert.

Die meisten Chemiker haben Ozon und Jodkalium in der Weise zur Reaction gebracht, dass sie ersteres in die neutrale oder schwach saure, mehr oder minder concentrierte Lösung des Jodides einleiteten und das ausgeschiedene Jod nach eventuellem Ansäuern mit Thiosulfat maßen.

Tritt Ozon in neutrale Jodkaliumlösung ein, so färbt sich diese erst gelb und dann braun von gelöstem Jod, und die Reaction der Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit alkalisch.[1]

Es ist leicht einzusehen, dass bei dieser Arbeitsmethode das Ozon schon nach ganz kurzer Zeit nicht mehr auf Jodkaliumlösung allein einwirkt, sondern auch auf Jod in einer alkalischen Jodidlösung zur Einwirkung kommt.

In der That zeigte es sich auch, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen das Verhältnis zwischen freiem und gebundenem Jod in der Reactionsflüssigkeit wesentlich von

[1] Die Reaction wurde in der Weise ermittelt, dass zuerst das Jod mit Schwefelkohlenstoff entfernt und die wässerige Lösung mit Lackmus oder Phenolphtaleïn geprüft wurde.

der Dauer des Durchleitens von Ozon abhängig ist, wie dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

5% Jodkaliumlösung	Dauer des Einleitens von O_3	Freies Jod	Gesammtes Jod	Freies : geb. Jod
20 cm^3	10^m	3·5 cm^3	11·9 cm^3	1 . 2·4
20 cm^3	30^m	4·7 cm^3	40·9 cm^3	1 7·7

Es schien mir daher zweckmäßig, bestimmte Volumina ozonhältigen Sauerstoffes momentan, beziehungsweise innerhalb sehr kurzer Zeit zur Einwirkung auf eine Jodkaliumlösung zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde anfänglich eine etwa 1 *l* fassende Glaskugel benützt, an die gegenüberstehend zwei Röhren angeschmolzen waren, welche mit Hähnen versehen waren. An den Enden beider Hahnröhren waren Schliffe angebracht, welche die Verbindung mit dem Ozonisator herzustellen, beziehungsweise ein Gasableitungsrohr aufzunehmen gestatteten. Der eine der Ansätze fasste etwa 10 cm^3. Der Apparat wurde mit dem Ozonisator verbunden, erst mit Sauerstoff ausgespült und dann das ozonisierte Gas hindurchgeleitet. Die nicht gefetteten, gut schließenden Hähne wurden nach 20 bis 30 Minuten geschlossen, die Kugel von dem Ozonisator entfernt, aus den Ansätzen das Ozon herausgeblasen und in den größeren derselben die Jodkaliumlösung hineingebracht. Die Kugel wurde nun stark abgekühlt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes die Jodkaliumlösung zufließen gelassen.

Durch Drehen der Kugel wurde die Flüssigkeit auf der Innenfläche ausgebreitet, die Kugel einige Zeit geschüttelt und, wenn die mitunter sehr starken Nebel in derselben verschwunden waren, die Flüssigkeit dem Gefäße entnommen, ein abgemessener Theil davon auf ein bestimmtes Volum verdünnt und damit die Messungen ausgeführt.

Die Untersuchung erfolgte derart, dass in einem Theile der Lösung das Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit $^n/_{100}$ Thiosulfatlösung gemessen wurde, während in

einem zweiten Theile nach dem Zusatze von Wasser verdünnte Schwefelsäure zugefügt und nach Ablauf einer Stunde, während der die Flüssigkeit vor dem Zutritte des Lichtes geschützt war, die gesammte Jodmenge mit demselben Reagens bestimmt wurde.[1]

Die Verarbeitung der Flüssigkeiten erfolgte, wenn nicht nähere Angaben gemacht sind, 30 Minuten nach der Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung; in der Zeit hatten sich auch bei verdünnten Lösungen die Nebel in der Flüssigkeit gelöst.

	KJ in 100 Theilen Lösung	In der CS_2-Lösung	Nach dem Ansäuern	Zeit	Verhältnis von freiem (1) zu geb. Jod	freies : ges. Jod
		mit Thiosulfat titriert				
1	2·5	4·3	52·5	30m	1 : 11·2	1 : 12·2
2	3·0	2·7	22·0	30	1 : 6·4	1 : 8·1
3	5·0	4·0	35·0	30	1 : 7·75	1 : 8·75
4	5·0	2·8	25·3	30	1 : 8	1 : 9·03
5	25·0	7·6	52·7	30	1 : 5·9	1 : 6·93
6	25·0	5·2	24·6	30	1 : 3·7	1 : 4·73
7	25·0	4·1	17·4	20	1 : 3·2	1 : 4·24
8	25	3·1	16·7	60	1 : 4·4	1 : 5·4
9	25%	3·8	13	5	1 : 2·4	1 : 3·42
10	25%	2·7	13	4h	1 : 3·8	1 : 4·8

Es lässt sich, wenn im allgemeinen auch das Verhältnis von freiem zu gebundenem Jod ein schwankendes ist, aus obigen Zahlen doch erkennen, dass umsomehr Jod gebunden wird, je verdünnter die Jodkaliumlösung ist.[2] Bei gleicher Concentration der Jodkaliumlösung wird umsomehr Jod oxydiert, je größer die absolute Menge des Ozons ist (Versuch 5 und 6). Endlich ergibt sich aus den Versuchen 7 und 8, 9 und 10, dass

[1] Es wurde hiedurch das Nachblauen der Flüssigkeit vermieden.

[2] Nur Versuch 2 zeigte hievon eine Abweichung, deren Grund nicht auffindbar war.

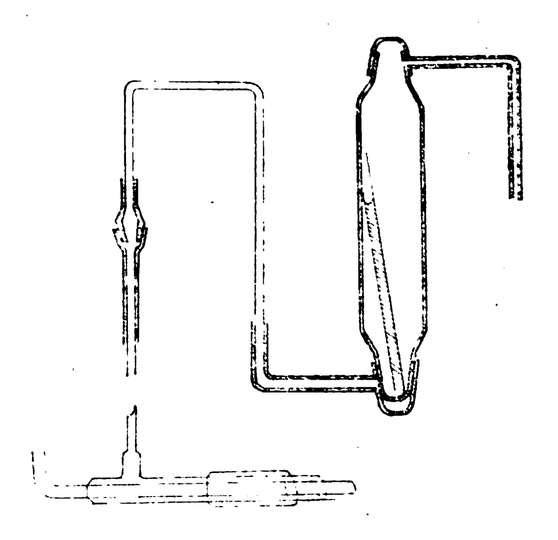
die Menge des gebundenen Jodes auch abhängig ist von der Zeit, während welcher die Reactionsproducte aufeinander einwirken.

Die alkalische Reaction des Reactionsproductes, die Zunahme des gebundenen Jodes beim längeren Stehen desselben deuteten auf die Anwesenheit von Hypojodit, das zum Theile direct, zum Theile aus Jod und Kaliumhydroxyd entstanden sein konnte. Da sich die Geschwindigkeit der Umwandlung des Hypojodites mit der Verdünnung ändert, so stellte sich die Nothwendigkeit heraus, das unverdünnte Reactionsproduct möglichst kurze Zeit nach seiner Bildung zu untersuchen. Dies erforderte aber eine Änderung in der Methode der Untersuchung. Dieselbe wurde nun so ausgeführt, dass in einem Theile des Reactionsproductes das freie, durch CS_2 ausschüttelbare Jod mit Thiosulfat, in einem anderen Theile das freie und das als Hypojodit oder in einer anderen Form vorhandene, durch Kaliumarsenit und in einem dritten Theile das freie und das gesammte gebundene Jod zusammen wieder durch Thiosulfat bestimmt wurde.

Da die Flüssigkeit nicht nur kurze Zeit nach der Umsetzung zwischen Jodkalium und Ozon, sondern auch später nochmals untersucht werden sollte, eine Verdünnung derselben aus den schon angedeuteten Gründen nicht statthaft war, so mussten größere Flüssigkeitsmengen zur Reaction gebracht werden, und dies erforderte eine Umänderung des Zersetzungsapparates. Eine sehr dickwandige, 6 *cm* weite Glasröhre wurde an beiden Seiten ausgezogen und über die auf etwa 2 *cm* verjüngten Enden Kappen gasdicht aufgeschliffen, an welche Gasableitungsröhren angeschmolzen waren.[1] In den verjüngten Theilen der weiten Röhre waren Öffnungen eingebohrt, so dass durch Drehung der Kappen der Innenraum, welcher etwa 870 cm^3 fasste, vollständig abgeschlossen oder mit der Luft in Verbindung gebracht werden konnte. Die KJ-Lösung wurde in ein sehr dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzen in das Innere des Apparates hineingebracht. Mittels eines an eine der Zuleitungsröhren angelötheten Schliffes wurde der

[1] Siehe die Abbildung S. 792.

Apparat mit einem der Schliffe des Ozonisators verbunden, die Luft durch Sauerstoff verdrängt und dann der ozonisierte Sauerstoff hindurchgeleitet. Dann wurde durch eine Drehung die Zuleitungs- und durch eine zweite die Ableitungsröhre geschlossen und der Apparat aus dem Schliffe des Ozonisators herausgehoben. Durch kräftiges Schwingen des Gefäßes wurde die die Jodkaliumlösung enthaltende Röhre zerbrochen und durch Schwenken die Flüssigkeit auf der Innenseite desselben ausgebreitet.



Die Jodkaliumlösung erschien in den ersten Secunden goldgelb, färbte sich aber dann fast momentan rothbraun. Die Intensität dieser Färbung nahm durch kurze Zeit zu und nahm nach stundenlangem Stehen wieder ab. Die Nebelbildung trat, wenn überhaupt, nicht sofort, sondern erst nach 1 bis 2 Minuten auf, und die Nebel hielten sich auch nur einige Minuten. Manchmal wurde die Nebelbildung erst beim Öffnen der Zersetzungsröhre wahrgenommen. Dieselbe zeigte sich von der Concentration der Jodkaliumlösung abhängig und konnte durch Anwendung 25procentiger Lösungen fast stets vermieden werden. Fünf Minuten nach dem Zerschellen der die Jodkaliumlösung enthaltenden Glasröhre wurde die Flüssigkeit in eine $^1/_{10}$ cm^3-Bürette entleert und aus dieser die zur Untersuchung

benöthigten Mengen in Kolben mit eingeschliffenen Glasstöpseln, beziehungsweise in die Scheidetrichter gebracht.

Wie durch Versuche dargethan wurde, lassen sich aus einer Jod-Jodkaliumlösung 98 bis 99% des Jods durch Schwefelkohlenstoff ausschütteln; es sind daher die Zahlen, welche das freie Jod angeben, mit einem kleinen Fehler behaftet.

Da bei den folgenden Versuchen das freie und das Gesammt-Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde, das freie und das nicht als Jodat vorhandene dagegen mit Kaliumarsenit, so sind alle Werte auf eine $^{n}/_{25}$-Jodlösung umgerechnet worden.

Alle Werte sind auf 10 cm^3 Flüssigkeit gerechnet, und es ist die Annahme gemacht, dass alles Ozon durch die neutrale Jodkaliumlösung angezeigt wird.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

		Untersucht, Zeit nach der Einwirkung in	J bestimmt in der Schwefelkohlenstofflösung 1	x mit As_2O_3 bestimmt 2	Gesammt-Jod	Differenz zwischen 2 und 1	Verhältnis des freien zum Gesammt-Jod
I.	1	5^m	2·98	4·78	9·53	1·8	1 : 3·19
	2	$1^h\ 30^m$	—	4·09	9·50	—	—
II.	3	5^m	3·4	5·66	16·0	2·26	1 : 4·71
	4	3^h	2·6	3·83	16	1·23	1 : 6·15
III.	5	5^m	2·42	5·5	10·8	3·08	1 : 4·46
	6	4^h	1·9	3·1	10·8	1·20	1 : 5·68
IV.	7	5^m	3·23	5·08	16	1·85	1 : 4·96
	8	55^h	2·17	2·23	16	0·06	1 : 7·37
V.	9	24^h	1·97	2·40	9·7	0·43	1 : 4·92
	10	86^h	2·0	2·08	9·8	0·08	1 : 4·9

Alle Lösungen zeigten stark alkalische Reaction, nur in IV 8 und V 9 und 10 war dieselbe etwas schwächer.

Das Verhältnis von freiem zum gesammten Jod, 5 Minuten nach der Einwirkung, ist zwar schwankend, doch wenn man von Versuch I absieht, innerhalb der Werte 4·46 bis 4·96, d. h. in verhältnismäßig engen Grenzen. Hingegen zeigen die Werte

der Verbindung (oder Verbindungen) x, welche Arsenitlösung oxydieren, in derselben Versuchszeit viel größere Abweichungen, sie nehmen mit der Dauer der Einwirkung der Reactionsproducte aufeinander ab und werden endlich (nach 55, beziehungsweise 82 Stunden) Null, denn die in der Tabelle enthaltenen Werte 0·06 und 0·08 cm^3 $^n/_{25}$-Jodlösung sind nicht größer als die möglichen Beobachtungsfehler.

Vergleicht man mit der Abnahme der x-Werte die Abnahme des freien Jodes, so beträgt dieselbe in

Versuch II:

Abnahme des freien Jodes . . . 23·23% } während $2^h 55^m$.
Abnahme von x . . . . 45·57% }

Versuch III.

Abnahme des freien Jodes . . . 21·49% } während $3^h 55^m$.
Abnahme von x . . . . 61·04% }

Versuch IV.

Abnahme des freien Jodes . . . 32·81% } während $54^h 55^m$.
Abnahme von x . . . . 96·75% }

Versuch V.

Abnahme des freien Jodes . . 0% (−0·03) } zwischen der 24.
Abnahme von x . . . . 13·33% } und 86. Stunde.

Die Abnahme der Werte für das Jod ist demnach ungefähr $^1/_2$- bis $^1/_3$-mal kleiner als bei den x-Werten; sie erfolgt durch Umwandlung des Jodes in Hypojodit, beziehungsweise Jodat. Auch die mit x bezeichneten Jodverbindungen gehen schließlich in Jodat über, und man kann aus dem Versuche V ersehen, dass, nachdem die Reaction zwischen Jod und Kaliumhydroxyd nach 24 Stunden zum Stillstande kommt, zu dieser Zeit noch relativ bedeutende Mengen von x vorhanden sind (13·3%), die erst zwischen 24 und 86 Stunden verschwinden.

Dass diese nach 24 Stunden noch vorhandene Substanz nicht mehr Kaliumhypojodit sein kann, dessen Anwesenheit

in der Reactionsflüssigkeit festgestellt erscheint, kann nach den Untersuchungen von Schwicker[1] nicht zweifelhaft sein.

Um übrigens das Verhalten von Kaliumhydroxyd zu Jod-Jodkalium in sehr verdünnten Lösungen kennen zu lernen, wurde der folgende Versuch angestellt:

Äquivalente Jod- und Kaliumhydroxydlösungen wurden (durch Eingießen der ersten Lösung in die andere) unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung gemischt. Nach bestimmten Zeiträumen wurde ein Volum mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, das freie Jod mit Thiosulfat bestimmt und ein gleiches Volum mit Kaliumarsenit ausgemessen.[2]

30 cm^3 Gemisch enthielten 9·59 cm^3 $^n/_{50}$ J.

Zeit	Freies J aus Schwefelkohlenstoff	Mit As_2O_3 gemessen	Hypojodit	
Nach 15^m.....	4·52	4·65	0·13	cm^3 $^n/_{50}$-Jodlösung
» 60^m.....	4·33	4·40	0·07	
» 24^h...	4·17	4·27	0·10	
» 48^h...	4·17	4·21	0·04	
» 1968^h...	—	4·07	—	

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, wenn Jodlösungen und Kaliumhydroxydlösungen von der angegebenen Concentration in der geschilderten Weise aufeinander einwirken, schon in der ersten Viertelstunde über 50% des Jodes in Jodid und Jodat übergehen, so dass nach Verlauf derselben nur 3·8% Hypojodit, nach einer Stunde nur mehr 1·6% vorhanden sind oder gebildet werden. Die Umsetzung erfolgt dann so langsam, dass nach 24 Stunden die Menge des verbrauchten Jodes nur mehr die Hälfte der zwischen 15 und 60 Minuten verbrauchten beträgt.

Eine Zunahme zwischen 24 und 48 Stunden kann nicht sicher festgestellt werden, da dieselbe innerhalb der Fehler-

[1] Schwicker, Z. für physik. Chemie, 16, 303.

[2] Man könnte in diesem Falle eine genauere Methode benützen, ich habe aber absichtlich die beim Ozon benützte verwendet.



grenzen der Bestimmungsmethode liegt, und in den weiteren 1930 Stunden ist sie nicht größer als in den ersten 24 Stunden.

Kaliumhydroxyd und Jod können demnach in entsprechender Verdünnung nebeneinander bestehen, ohne in Reaction zu treten. In den mit x bezeichneten Jodverbindungen müssen nach dem Vorhergehenden demnach noch andere Sauerstoffverbindungen als J_2O vorhanden sein. Es war naheliegend, vor allem an die Überjodsäure zu denken. Um dieselbe nachzuweisen, wurde vorerst die durch Einleiten von Ozon in Jodkalium erhaltene Flüssigkeit mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure digeriert. Im Filtrate schieden sich feine weiße Kryställchen aus, welche das Verhalten von Silberjodat zeigten.[1] Es wurden nun geringe Mengen von Perjodat mit einem großen Überschusse von Jodkalium zusammengebracht, diese Lösung mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und auf die oben angegebene Weise das noch vorhandene Perjodat nachzuweisen gesucht.

Aus den sauren Lösungen schied sich auch beim längeren Stehen nichts aus; erst auf Zusatz von Ammoniak erfolgte eine gelbe Trübung, und nach 12 Stunden zeigte sich am Boden des Gefäßes ein braunschwarzer Niederschlag.

Da diese Methode zum Nachweise geringer Mengen der Perjodsäure nicht empfindlich und daher nicht sicher genug ist, so wurde folgender Vorgang eingeschlagen:

Perjodsäure wurde mit einer Jodkaliumlösung, der etwas Natriumbicarbonat zugefügt war, versetzt und nach 2 bis 3 Minuten mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag, welcher tief gelb gefärbt erschien, abgesaugt, gut ausgewaschen und mit Chlornatrium digeriert. Die abgesaugte Flüssigkeit,[2] mit Jodkalium versetzt, färbte sich sofort gelb; Schwefelkohlenstoff zeigte freies Jod an.

---

[1] Da die salpetersaure Lösung durch Papier hindurchfiltriert worden war, so konnte das Perjodat reduciert worden sein. Vergl. auch Rosenheim und Liebknecht, Annalen der Chemie, 308, 40.

[2] Alle Filtrationen geschahen mittels Asbest.

Selbstverständlich wird auf die Weise nur der kleine Antheil des Perjodates, der bei der Zersetzung mit Kaliumjodid übrig bleibt, angezeigt.

Es wurde nun in dem vorher beschriebenen Apparate, in dem sich eine mit Jodkaliumlösung gefüllte und zugeschmolzene Röhre befand, Ozon aufgesammelt. Sofort nach dem Zerbrechen der Röhre wurde die Flüssigkeit in eine überschüssige Silberlösung gebracht. Der entstandene Niederschlag von chromgelber Farbe wurde nun in der vorher geschilderten Weise verarbeitet. Die schließlich erhaltene Lösung, welche alkalisch reagierte, gab keine Reaction mit Jodkalium, als aber Kohlensäure eingeleitet wurde, trat sofort Jodausscheidung ein. Sowohl gekochte, als auch 3 Tage alte Lösungen verhielten sich ganz gleich.[1]

Damit ist bewiesen, dass bei der Reaction zwischen Ozon und Jodkalium auch Perjodat entsteht.

Etwa 5 Minuten nach der Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung finden sich demnach in dieser freies Jod und Kaliumhydroxyd, Hypojodit, Jodat und Perjodat, beziehungsweise die Ionen dieser Verbindungen vor, von welchen nach 24 Stunden kleine Mengen freien Jodes, Kaliumhydroxyd, wenig Kaliumperjodat und verhältnismäßig viel Kaliumjodat erhalten bleiben.

Péchard ist durch die Untersuchung über die Einwirkung der Alkaliperjodate auf Jodide dazu gebracht worden, auch das Verhalten des Ozons zu Jodkalium zu studieren und ist zu dem Resultate gekommen, dass hiebei Perjodat gebildet wird, das sich mit dem Jodkalium schließlich zu Jodat umsetzt.

Er hat das freie Jod mit Thiosulfat, das Gesammt-Jod nach dem Ansäuern mit demselben Reagens und endlich die Perjodsäure nach der Entfernung des freien Jodes (wie?) mit einer alkalischen (durch Vermischen mit den nöthigen Jodkaliummengen aus Permanganat erhaltenen) Manganatlösung von bestimmtem Gehalte gemessen.

[1] Ich habe mich überzeugt, dass Gemische von Jodid- und Jodatlösungen selbst bei zweistündigem Kohlensäuredurchleiten keine Jodausscheidung geben.



Das Ozon erzeugt nach ihm mit dem Jodkalium:

Freies Jod	10·3	5·3	8
J_2O_7	10·5	4·9	8·7
Gesammtes Jod	115	59	82

Aus Péchard's Gleichung

$$3KJO_4+2KJ+3H_2O = 2K_2H_3JO_6+KJO_3+2J$$ [1]

berechnen sich:

a) Freies Jod .... 2 Atome.
b) J_2O_7 (richtiger Oxydationswert desselben) ..... 4 »
c) Gesammtes Jod ....24 »

woraus sich das Verhältnis

$$a:b:c = 1:2:12 \text{ ergibt.}$$

Die von Péchard für freies und Gesammtjod erhaltenen Zahlen stimmen annähernd mit den berechneten Zahlen überein, dagegen muss sich bei der Bestimmung oder Berechnung von J_2O_7 ein Irrthum eingeschlichen haben, denn die gefundenen Werte bleiben um 50% gegen die berechneten zurück.

Da Péchard keine Angaben macht, in welcher Weise er die Umsetzung zwischen Ozon und Kaliumjodid ausführte, so lässt sich auch nicht erkennen, wieso er zu solch constanten Zahlen für den Gehalt an J und Gesammt-J gelangt ist.

Er hat beobachtet, dass die durch Zusammengeben von Jodkalium- und Perjodatlösungen entstehenden jodhältigen Flüssigkeiten alkalisch reagieren und dass beim Titrieren mit Thiosulfat ein Nachblauen eintritt, und glaubt, dass die durch Gleichung 2 ausgedrückte Umsetzung erst nach einer Stunde vollzogen sei. Bei einem von mir angestellten Versuche hat eine Lösung von 10 cm^3 Kaliumperjodat (10 cm^3 = 85 cm^3 Thio = 34·55 cm^3 $^n/_{25}$ J), mit überschüssiger Jodkaliumlösung und vor vollständiger Entfärbung mit Stärke versetzt, verbraucht:

[1] Über den Zerfall von $Na_2H_3JO_6$ in wässeriger Lösung vergl. Walden, Z. für physik. Chemie, 2, 64.

Nach $5^m \ldots 8 \cdot 4\, cm^3$ Thio $= 3 \cdot 45\, cm^3\ ^n/_{25}$ Jodlösung.
» $6^m \ldots (8 \cdot 4) + 0 \cdot 6\, cm^3$.
» $30^m \ldots (8 \cdot 4 + 0 \cdot 6) + 1 \cdot 0\, cm^3$.
» $60^m \ldots (8 \cdot 4 + 0 \cdot 6 + 1 \cdot 0) + 0 \cdot 4\, cm^3 = 10 \cdot 4 = 5 \cdot 93\, cm^3\ ^n/_{25}$ J.

Auch dann trat nach längerer Zeit wieder Blaufärbung ein.[1]

10 cm^3 derselben Lösung, mit Jodkalium versetzt, nach 5 Minuten mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, erforderten zur Entfärbung eine Thiosulfatmenge, welche $3 \cdot 45\, cm^3\ ^n/_{25}$ J entsprach $= {}^1/_{10}$ der gesammten Jodmenge. Versucht man die Bestimmung in der Weise, dass 10 cm^3 der Perjodatlösung mit (einer immer gleich bleibenden Menge) Jodkalium versetzt, nach 5 Minuten mit Arsenitlösung entfärbt und der Überschuss dieser mit Jodlösung zurückgemessen wird, so resultieren folgende Zahlen:

1.	2.	3.
7·55	7·38	7·30 $cm^3\ ^{25}/_n$ J.

Fügte man zu 10 cm^3 Perjodatlösung überschüssige Arsenitlösung hinzu und gieng nach 10 Minuten mit Jod zurück, so wurde eine $4 \cdot 01\, cm^3\ ^n/_{25}$ Jodlösung entsprechende Menge des Arsenites oxydiert. Addiert man dazu die aus dem CS_2 erhaltene Jodmenge, so ergibt sich $4 \cdot 01 + 3 \cdot 45 = 7 \cdot 46\, cm^3$, welche Zahl mit den oben angegebenen gut übereinstimmt.

Da nach den obigen Versuchen nur etwa sechs Siebentel des Perjodates oxydierend wirken, die Reaction also nicht zu Ende geht, so wurde die Umsetzung desselben mit wechselnden Mengen von Kaliumarsenit in der Wärme verfolgt.

10 cm^3 Perjodat	+ 10 cm^3	As_2O_3	… $^1/_4$ h	gekocht	… 7·5 cm^3	Im Mittel 7·57 cm^3
10 cm^3 »	+ 10 cm^3	»	… $^1/_2$ h	»	… 7·6 cm^3	
10 cm^3 »	+ 9 cm^3	»	… $^1/_2$ h	»	… 7·65 cm^3	
10 cm^3 »	+ 30·1 cm^3	»	… 1 h	»	… 7·76 cm^3	
10 cm^3 »	+ 25·7 cm^3	»	… 1 h	»	… 7·60 cm^3	
10 cm^3 »	+ 18·6 cm^3	»	… $^1/_2$ h	»	… 7·60 cm^3	

[1] Da die Lösung alkalisch reagiert, so ist die Bestimmung des freien Jods durch directe Anwendung des Thiosulfates nicht zulässig.

Auch hier zeigt sich, dass nur 87·6% des Perjodates im Sinne der Gleichung

$$KJO_4 + K_3AsO_3 = KJO_3 + K_3AsO_4$$

reagieren.

Dass nicht etwa Unreinheit der Perjodsäure die Ursache war, beweisen folgende Zahlen:

	Berechnet aus dem Gewichte von H_5JO_6		Gefunden durch Titrierung
1.	15·36 *cm*³ $^n/_{25}$ J.	1.	15·34 *cm*³ $^n/_{25}$ J.
2.	28·28 *cm*³ $^n/_{25}$ J.	2.	28·16 *cm*³ $^n/_{25}$ J.
3.	34·75 *cm*³ $^n/_{25}$ J.	3.	34·55 *cm*³ $^n/_{25}$ J.

Da es möglich erschien, dass die Reaction umkehrbar ist und das Arseniat wieder das Jodat oxydieren könnte, so wurden zu 20 *cm*³ Arsenitlösung 15 *cm*³ Jodlösung hinzugefügt und nach 5 Minuten 10 *cm*³ Perjodsäurelösung zugegeben. Nach Verlauf von 10 Minuten wurden 3·9 *cm*³ Jodlösung bis zur Blaufärbung verbraucht.

Bei einem zweiten Versuche wurden 15 *cm*³ Arsenit — 12 *cm*³ Jod — und 6 *cm*³ Perjodatlösung angewendet und 3 *cm*³ Jodlösung bis zur Beendigung gebraucht.

10 *cm*³ derselben Perjodatlösung, mit Jodkalium- und Natriumbicarbonatlösung versetzt, entsprachen 6·1 *cm*³ $^n/_{25}$ Jodlösung.

Da sich aus Versuch 1 — 6·1 — und aus Versuch 2 6·25 *cm*³ $^n/_{25}$ J ergeben, so übt die Gegenwart größerer Mengen von Arsensäure keinen hemmenden Einfluss aus. Setzt man zur Perjodatlösung wechselnde Mengen von Kaliumjodat zu, so werden die Zahlen nicht wesentlich geändert, 6·05 und 6·07 statt 6·1.

Eine Perjodsäurelösung, von der 10 *cm*³ = 15·34 *cm*³ $^n/_{25}$ J waren, ergab, mit Jodkalium versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt........................3·04 *cm*³ $^n/_{25}$ J;

mit Jodkalium und überschüssigem Natriumcarbonat:

nach 10 Minuten ....3·11 *cm*³ $^n/_{25}$ J,
» 10 » ....3.11 *cm*³ $^n/_{25}$ J,
» 30 » ....3·16 *cm*³ $^n/_{25}$ J,
» 60 » ....3·17 *cm*³ $^n/_{25}$ J;

neutrale Lösungen von Kaliumperjodat und Jodkalium:
nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff .... 3·05 cm^3 $^n/_{25}$ J,
nach Zusatz von überschüssigem Bicarbonat und Jodkalium .... 6·10 cm^3 $^n/_{25}$ J.

Es wird demnach durch Perjodsäure oder durch Kaliumperjodat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat doppelt so viel Jod aus dem Jodkalium ausgeschieden, als durch neutrale Lösungen von Kaliumperjodat.[1]

Um die Reaction, welche Péchard durch Gleichung 3 (S. 788) ausdrückt, zu prüfen, wurden je 10 cm^3 Kaliumperjodat mit gleichen Jodkaliummengen in gut verschließbaren Flaschen zusammengebracht und nach 5 Minuten, 21 und 408 Stunden, während welcher sich die Flaschen im zerstreuten Tageslichte befanden, untersucht.

J_2O_7 in 10 cm^3 als J bestimmt	Mit Jodkalium vermischt, untersucht nach: 5 Minuten	21 Stunden	408 Stunden
		ausgeschüttelt:	
34·5	mit CS_2 3·45 cm^3	mit CS_2 1·25 cm^3	
$^n/_{25}$ J cm^3	mit As_2O_3 7·5 cm^3	mit As_2O_3 1·45 cm^3	mit As_2O_3 0·8 cm^3 $^n/_{25}$ J.

Péchard's Gleichung 3:

$$2K_2H_3JO_6+2J = 2KJO_3+KJ+3H_2O$$

würde verlangen, dass nach einer bestimmten Zeit der Wert für das freie Jod Null erreicht; dies ist aber, wie oben gezeigt wurde, nicht der Fall.

Vergleicht man das Verhältnis von freiem zum Gesammt-Jod, wie es sich 5 Minuten nach der Einwirkung von Ozon

---

[1] Rammeslberg (Poggendorf's Annalen, 134, 535) gibt an, dass nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium

100 Theile KJO_4 .... 13·23% J

und 100 Theile $NaJO_4+3aq$ .... 11·05, beziehungsweise 11·34% J

ausscheiden.

auf Jodkaliumlösungen nach meinen Versuchen ergibt, mit den von Péchard und auch den von mir bei der Einwirkung von Jodkalium auf neutrale Perjodatlösung erhaltenen (1:12 und 1:10), so ersieht man, dass die durch das Ozon abgeschiedenen Jodmengen doppelt bis $2^1/_2$ mal so groß sind als jene. Daraus erfolgt aber, dass ein Theil des Jodes seine Entstehung einem anderen Vorgange, als der Einwirkung des Kaliumjodides auf das Perjodat verdanken muss.

Schon v. Babo hatte angenommen, dass bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung neben Jod und Jodat auch Kaliumsuperoxyd entstehe.

Brunck[1] glaubt diese Ansicht dadurch bewiesen zu haben, dass die bei der Einwirkung genannter Stoffe entstehende Flüssigkeit, auch nach der Destillation, durch welche Jod und Wasserstoffsuperoxyd entfernt wurden, dieselbe allmähliche Jodausscheidung zeigt wie vor derselben.[2] Doch gelang es ihm nicht, im Destillate Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Dieses Nachblauen kann aber auch beobachtet werden, wenn man mit Kaliumbijodat den Titer einer Jodlösung bestimmt. Wird die Titration 5 Minuten nach dem Zusammenbringen der Jodat- und Jodidlösung mit HCl vorgenommen, so erscheint die Flüssigkeit (auch im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt) nach etwa $^1/_2$ Stunde wieder blau und erfordert noch einige $^1/_{10}$ cm^3 Thiosulfatlösung zur Entfärbung, eventuell kann sich der Vorgang wiederholen. Findet die Titration dagegen erst nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden statt, so tritt eine Färbung auch nach mehrstündigem Stehen nicht wieder auf.

»Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dass die Oxydation des Jodwasserstoffes durch die Jodsäure ein mit der Zeit regelmäßig fortschreitender Vorgang ist, dessen Verlauf von der Concentration der angewendeten Lösung, der Größe des Überschusses an Jodwasserstoffsäure und der Menge und Avidität der zugesetzten anderen Säuren abhängig ist.[3]«

[1] Z. für anorg. Chemie, 10, 222.

[2] Er säuert nur mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an.

[3] Burchard, Z. für physik. Chemie, 2, 826.



Später hat Brunck gefunden, dass sich die durch eine neutrale Jodkaliumlösung angezeigte Ozonmenge 50 bis 60% kleiner stellt als die durch Jodwasserstoffsäure (beziehungsweise ein Gemisch von Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure) angezeigte. Er sucht dies durch die Einwirkung von Kaliumsuperoxyd auf Jod und von Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd zu erklären.

In den schon Seite 787 angeführten Gleichungen

4. $\underbrace{O_3}_{2\,\text{Vol.}}+K_2O = K_2O_2+\underbrace{O_2}_{2\,\text{Vol.}}$,
5. $K_2O_2+2J = 2KJ+\underbrace{O_2}_{2\,\text{Vol.}}$,

(Im Sinne dieser Gleichung soll der Vorgang hauptsächlich verlaufen.)

6. $K_2O_2+H_2O = H_2O+K_2O$,
7. $H_2O_2+\underbrace{O_3}_{2\,\text{Vol.}} = H_2O+\underbrace{2O_2}_{4\,\text{Vol.}}$

erscheinen rechts 2 Volum Ozon und links 4 Volum Sauerstoff.

Da gegen 50% des Ozons auf diese Weise in Sauerstoff umgewandelt werden sollen, so müsste die Zunahme etwa 20% des Ozonvolums betragen. Aus den Untersuchungen von Babo und Claus[1] geht aber hervor, dass dies nicht der Fall sein kann, da die bei der Ozonisation bestimmter Sauerstoffmengen eintretende Contraction sehr gut übereinstimmt mit dem Sauerstoffvolum, das aus den durch Titration erhaltenen Jodmengen berechnet wird, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

1 Sauerstoff-volum	2 Contrac-tion	3 O-Volum berechnet aus dem J	1 Sauerstoff-volum	2 Contrac-tion	3 O-Volum berechnet aus dem J
170·8	4·03	4 06	174·5	4·7	4·47
178·6	2·44	2·6	176·1	1·22	1·23
172·7	5·4	5·49	176·9	4·7	4·66
172·9	3·5	3·8	174·0	10	9·998
174·4	2·74	3·1	—	—	—

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. II, 297.

Zu demselben Resultate kam auch Soret,[1] dessen Bestimmungen die aus obigen Versuchen gezogenen Schlüsse zwar direct bestätigen, aber weniger einwurfsfrei ausgeführt wurden, wie die der oben erwähnten Chemiker.[2]

Wenn sich demnach Differenzen in der Einwirkung des Ozons auf neutrale, beziehungsweise saure Kaliumjodidlösungen zeigen, so müssen dieselben jedenfalls einen anderen Grund, als in der Bildung des Kaliumsuperoxydes haben; denn die Entstehung dieses Körpers ist bei der genannten Reaction ebensowenig bewiesen, als die des Wasserstoffsuperoxydes. Nach Andrews und Tait[2] ist übrigens die Menge des durch Ozon, aus neutralen wie schwach angesäuerten Jodkaliumlösungen, ausgeschiedenen Jodes gleich. Kürzlich hat Ladenburg[3] gezeigt, dass die Zahlen für den Ozongehalt von Sauerstoff, welche er durch Wägung ermittelte, viel besser mit jenen übereinstimmten, die er durch Titrierung erhielt, wenn die Absorption des Ozons in neutralen Jodkaliumlösungen erfolgte, als wenn diese in saurer Lösung vor sich gieng.

Die Nebel, welche unter gewissen Bedingungen beim Einwirken von Ozon auf Jodkalium, Schwefeldioxyd, Ammonverbindungen, Alkalisulfiden etc. auftreten, wurden früher als durch das Zusammentreffen von Antozon mit Wasserdampf hervorgebracht angesehen. Das Antozon dachte man sich neben dem Ozon vorhanden und erst nach dessen Wegnahme zum Vorscheine kommend.

Später, als man von der Annahme der Existenz des Antozons abgekommen war, wurde angenommen, dass diese Nebelbildung durch Wasserstoffsuperoxyd veranlasst werde, da diese Nebel Jodkaliumstärke blau färbten.

C. Engler und W. Wild[4] haben gezeigt, dass diese Nebel kein Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Beim Einleiten solcher aus Jodkalium und Ozon erhaltener Nebel in Silbernitrat erhielten sie einen weißen Niederschlag, und auf Grund dieser

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, 130. 95

[2] Poggendorf's Annalen, 112, 263.

[3] Ber. der deutschen chem. Ges., 34, 1184 (1901).

[4] Ebenda, 29, 1929 (1896).

und anderer Reactionen fassen sie diese Nebel als durch Jodsäureanhydrid hervorgerufen auf.

Quantitativ ist die Zusammensetzung desselben jedoch nicht ermittelt worden.

Dass das Jodpentoxyd nicht allein die Ursache der Nebelbildung ist, darauf deutet folgender Versuch hin:

Durch eine 2·5% Jodkaliumlösung wurde in einem sehr raschen Strom Ozon durchgeleitet, wobei sich sehr starke Nebel bildeten.

10 cm^3 dieser Lösung, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, enthielten 1·3 cm^3 $^n/_{25}$ J.
10 cm^3 ergaben einen Gesammt-Jodgehalt von 9·5 cm^3 $^n/_{25}$ J.
10 cm^3, mit Kaliummarsenit titriert, ergaben 1·47 cm^3 $^n/_{25}$ J ($J+x$).

Daraus folgt:

1. Freies J = 1·3, $x = 0·17$, Gesammtes J = 9·5. (1:7·3).

In einem anderen Versuche, bei welchem das Gas mit mäßiger Geschwindigkeit die 2·5% Lösung passierte, so dass keine Nebel auftraten, ergab sich:

2. Freies J = 2·66, $x = 1·74$, Gesammtes J = 17·5. (1:6·58).

x ist im Versuche 2 zehnmal so groß als im Versuche 1, während die Menge freien Jodes sich nur verdoppelt, die des Gesammt-Jodes nur um das 1·84fache vergrößert hat.

Es scheint demnach, als ob bei Anwendung eines sehr raschen Gasstromes die Substanz x mitfortgerissen und die Nebelbildung bewerkstelligen würde. Da x auf arsenigsaures Alkali einwirkt, so kann es nicht Jodsäureanhydrid, beziehungsweise nicht dieses allein sein, sondern muss ein anderes Jodoxyd sein oder neben ersterem ein solches noch enthalten.

Unter den von mir gewählten Bedingungen wird eine concentrierte Jodkaliumlösung durch das Ozon in der Weise oxydiert, dass sich 5 Minuten nach der Einwirkung in der Reactionsflüssigkeit freies Jod, Kaliumhydroxyd, Kaliumhypo-

jodit, Kaliumjodat und Kaliumperjodat vorfinden. Die Gegenwart der letztgenannten Verbindung ist zum erstenmale in unumstößlicher Weise dargethan worden. Durch die Einwirkung einzelner dieser Verbindungen aufeinander verschwindet nach längerer Zeit das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum größten Theil, während verhältnismäßig größere Mengen von Jod neben Kaliumhydroxyd erhalten bleiben und die Menge des Jodates beträchtlich zunimmt.

Beim Einleiten von Ozon in eine Jodkaliumlösung sind die Bedingungen für die Bildung des Perjodates günstiger, für die Bildung des Hypojodites aber ungünstiger als bei meiner Versuchsanordnung. Es werden daher die Reactionsproducte dieselben, ihre Mengenverhältnisse voraussichtlich verschieden sein. Weder Kaliumsuperoxyd noch Wasserstoffsuperoxyd sind bis jetzt unter den Reactionsproducten wirklich nachgewiesen worden, und es sind daher auch keine zwingenden Gründe vorhanden, ihre Entstehung anzunehmen. Die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd.

Ozon und Bromkaliumlösungen.

Da das Bromkalium viel weniger leicht oxydierbar ist als das Jodkalium, so war es von Interesse, sein Verhalten gegen Ozon kennen zu lernen.

Leitet man Ozon im langsamen Strome durch eine fünfprocentige Bromkaliumlösung, so entweicht es anfänglich unverändert (die austretenden Gasblasen zeigten den Ozongeruch), bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelb und es tritt ein schwacher Bromgeruch auf.

Die Analyse der Lösungen wurde, mit den in diesem Falle gebotenen Abänderungen, in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt.

Da Maßregeln gegen den Verlust an Brom (oder flüchtigen Bromoxyden) nicht getroffen worden waren, so wird sich bei weiteren Versuchen das Ergebnis voraussichtlich etwas verändern, aber es kann immerhin aus den erhaltenen Resultaten schon ein Schluss auf die Umsetzung zwischen Ozon und Kaliumbromid gezogen werden.

Berechnet für 100 *cm*³ Flüssigkeit in $^n/_{25}$ J *cm*³:

	Dauer des Durch-leitens von O_3	Freies Br	Br+BrO_x	Ges. Br
1	15ᵐ	5·8	23·3	25·9
2	30ᵐ	3·8	45	57·4

Die Lösungen zeigten in beiden Fällen das Verhalten einer freies Brom enthaltenden Hypobromitlösung, und sie enthielten demnach in 100 Theilen, ausgedrückt in *cm*³ $^n/_{25}$ Jodlösung:

	Freies Brom	Hypobromit	Bromat
1.	5·8	17·5	2·6
2.	3·8	41·2	12·4

Man kann daher annehmen, dass die Wirkung des Ozons auf Bromkalium wesentlich darin besteht, dieses zu Hypobromit zu oxydieren, gleichzeitig bildet sich freies Brom in geringer Menge. Das vorhandene Bromat dürfte zum Theil direct gebildet werden, zum Theil auch aus dem Hypobromite stammen.

Die Reaction soll später in ähnlicher Weise untersucht werden, wie dies beim Jodkalium geschehen ist.

Über Oxycinchotin

von

W. Widmar.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit hat Zd. H. Skraup auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass die von verschiedenen Autoren beschriebene Sulfonsäure des Cinchonins keine eigentliche Sulfonsäure, sondern durch additionelle Aufnahme von Schwefelsäure entstanden ist.[1] Für diese Annahme spricht vor allem die Thatsache, dass die Schwefelsäure auf Cinchonin in ganz ähnlicher Art umlagernd wirkt wie die Halogenwasserstoffsäuren, die ganz zweifellos mit Cinchonin additionell reagieren. Für diese Annahme spricht weiter der Umstand, dass nach Jungfleisch und Léger[2] beim Kochen von Cinchonin mit mäßig verdünnter Schwefelsäure ein Oxycinchonin entsteht, dabei aber, wie Skraup durch besondere Versuche nachwies, Schwefeldioxyd nicht gebildet wird, also eine Oxydation des Cinchonins ausgeschlossen ist.

Die Hydroxylbildung wäre aber leicht verständlich, wenn das additionelle Product entweder SO_3H gegen H oder, was noch näher liegt, SO_4H gegen OH austauscht, wodurch allerdings kein Oxycinchonin, sondern ein Oxydihydrocinchonin, vielleicht Oxycinchotin entstünde.

Da Hesse die Bildung von Oxycinchonin unter den von Jungfleisch und Léger angegebenen Verhältnissen nicht

---

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 171 (1901).

[2] Compt. rend., 105, 1258 (1887) und 119, 1268 (1894).

bestätigen konnte, war eine Wiederholung der Versuche wünschenswert.

Die von Swoboda versuchte Beweisführung in dieser Frage hat zu bestimmten Ergebnissen nicht geführt, und so unternahm ich es, auf andere Weise eine Entscheidung zu finden.

Skraup hat schon mitgetheilt, dass die »Sulfonsäure« in mäßig verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach längerem Stehen mit NH_3 übersättigt, beträchtliche Mengen basischer Verbindungen liefert, von denen ein großer Theil nicht auf Lackmus reagiert und amorph ist, ein anderer Theil aber aus verdünntem Weingeist gut krystallisiert.

Ich habe die Untersuchung mit größeren Mengen Sulfonsäure wieder aufgenommen, die so wie das von Skraup verwendete Material als Nebenproduct der Darstellung von β-*i*-Cinchonin aus Cinchonin durch Erhitzen mit Schwefelsäure vom sp. Gew. 1·7 entstanden war. Zur Isolierung derselben wurde von den mit NH_3 ausgefällten Basen abfiltriert und eingedampft, wobei die Sulfonsäure sich als braunes Harz abschied, das in Wasser leicht löslich ist, nicht aber in Ammoniumsulfat.

Im ganzen wurden 274 *g* in 1644 *g* Schwefelsäure vom sp. Gew. 1·52 gelöst und 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, sodann unter Kühlung mit dem gleichen Volum Alkohol und mit NH_3 bis zum starken Ammoniakgeruche vermischt. Nachdem gerade so viel Wasser zugesetzt war, dass das auskrystallisierte Ammoniumsulfat in Lösung gegangen war, wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge abdestilliert und mit Normalsalzsäure neutralisiert. Hiezu waren 222 cm^3, entsprechend 66 *g* Base nöthig. Die Lösung wurde, zur Trockne gedampft, in der eben nöthigen Menge Alkohol von 50% gelöst, mit NH_3 alkalisch gemacht und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt.

Nach dem Erkalten waren 26 *g* einer krystallisierten Base *A* ausgefallen. Die von dieser abfiltrierte Mutterlauge wurde wieder erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand der Ätherauszüge wurde wieder mit Normal-Salzsäure neutralisiert (46 cm^3, entsprechend 13 *g* Base) und die Lösung zur Krystallisation gedampft.

Es schossen im kalten Wasser schwierig lösliche Krystallnadeln an, im ganzen 1·1 *g*, die wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Dieses Chlorhydrat hatte den Schmelzpunkt 225 bis 226° und lieferte, mit NH_3 zersetzt, eine aus trockenem Äther in langen Nadeln krystallisierende Base vom Schmelzpunkt 126 bis 127°. Demnach liegt β-*i*-Cinchonin vor.

Hiefür stimmt auch die Zusammensetzung des Chlorhydrates.

0·2995 *g* Salzes gaben lufttrocken 0·1240 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+H_2O$	Gefunden
Cl	10·18	10·24

0·3284 *g* hatten bis 110° getrocknet einen Verlust von 0·0057 *g* (constant) und bei 150° einen Gesammtverlust von 0·0134 *g*.

In 100 Theilen:

Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
5·16	4·08

Die Mutterlaugen des salzsauren β-*i*-Cinchoninchlorhydrates geben mit den bekannten Alkaloidfällungsmitteln, wie Jodjodkalium, Cadmiumjodid, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure etc., zwar reichliche Niederschläge, die aber durchwegs amorph waren, weshalb eine weitere Untersuchung unterblieb.

Die in verdünntem Alkohol schwer lösliche Base *A* wurde wiederholt in kochendem Alkohol gelöst und durch Zusatz von dem gleichen Volum Wasser ausgefällt, wobei der anfängliche Schmelzpunkt von 255° allmählich auf 262° (uncorr.) anstieg. Die Base wurde sodann mit Schwefelsäure neutralisiert und das so erhaltene basische Sulfat öfters aus Wasser umkrystallisiert.

Die aus dem mehrfach umkrystallisierten Sulfat wieder abgeschiedene Base hatte, aus 50% Alkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 268° (uncorr.) und war krystallwasserfrei. Sie bildet hübsche weiße Prismen und ist in Weingeist selbst in der Hitze sehr schwer löslich.

Die Elementaranalyse erfolgte im Bajonnettrohre.

I. 0·1302 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3462 *g* CO_2 und 0·0956 *g* H_2O.
II. 0·1130 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3040 *g* CO_2 und 0·0885 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2$	Gefunden	
		I	II
C	73·02	72·52	73·08
H	7·69	8·17	8·72

Die Löslichkeit der Base in absolutem Alkohol bei 20° wurde anfänglich mit 1:196 gefunden, die bei dem Versuche ungelöst verbliebene Substanz zeigte dann die Löslichkeit 1: 243. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Substanz zu wiederholtenmalen aus 50% Alkohol umkrystallisiert und jedesmal die Löslichkeit bestimmt. Das anfängliche Verhältnis von 1: 232 war nach dreimaligem Umkrystallisieren auf 238 gestiegen, also so gut wie constant geblieben.

16·0575 *g* der Lösung gaben einen Rückstand von 0·0688 *g*.
14·307 *g* der Lösung gaben einen Rückstand von 0·0600 *g*.

Löslichkeit
1 : 232·2
1 : 237·9

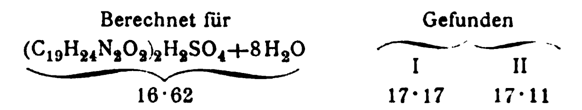
Das Drehungsvermögen der Base wurde, da sie in Weingeist sehr schwer löslich ist, in der von Hesse empfohlenen Alkohol-Chloroformmischung (1: 2) bestimmt. Für $c = 1$, einem sp. Gew. von 1·2610 bei 15°, war in dem *dm*-Rohr bei 15° $\alpha = +1·99$. Demnach ist

$$(\alpha)_D = +200·79.$$

Das Sulfat bildet schöne, weiße, dicke Prismen mit Pyramidenansatz und ist in kaltem Wasser im Verhältnisse 1: 70 löslich, also ungefähr so wie das Cinchoninsulfat. Der Schmelzpunkt liegt bei 233 bis 234°.

I. 0·099 *g* verloren bei 105° 0·017 *g*.
II. 0·3982 *g* verloren bei 110° 0·06825 *g*.

In 100 Theilen:



Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4+8H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
16·62	17·17	17·11

Dieser auffallend hohe Krystallwassergehalt und der charakteristische Habitus des Salzes machen zweifellos, dass Cinchonin oder eine der bekannten »Isobasen« nicht vorliegen können.

Das basische Chlorhydrat bildet weiße Nadeln, die im kalten Wasser mäßig leicht löslich sind und bei 227 bis 229° (uncorr.) schmelzen.

I. 0·3855 *g* verloren bei 110° 0·0395 *g*.
II. 0·3970 *g* verloren bei 110° 0·0395 *g*.

In 100 Theilen:

Berechnet für 2 Mol. H_2O	Gefunden I	Gefunden II
9·87	10·24	9·95

0·3008 *g* Trockensubstanz gaben 0·130 *g* AgCl.
0·1265 *g* Trockensubstanz gaben, im Bajonnettrohre mit Bleichromat verbrannt, 0·3046 *g* CO_2 und 0·1005 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl$	Gefunden
Cl	10·18	10·68
C	65·42	65·68
H	7·17	8·84

Chloroplatinat. Die wässerige Lösung des Chlorhydrates gibt mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag, der auf Zusatz von concentrierter Salzsäure in Lösung geht und bei langsamer Verdunstung in Form von feinen Krystallen, die unter dem Mikroskope in Tafeln erscheinen, ausfällt. Aus der Mutterlauge schossen eine kleine Menge rothgelber Krystalle, die die gleiche Form zeigten und sehr gut ausgebildet waren.

Das Chlorplatinat verliert, bei 105° getrocknet, weniger Wasser, als einem halben Molecüle entspricht, und ist deshalb als krystallwasserfrei anzusehen.

I. 0·1710 *g* gaben 0·1988 *g* CO_2, 0·0565 *g* H_2O und 0·0464 *g* Pt.
II. 0·2047 *g* gaben 0·0651 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	31·61	31·68	—
H	3·61	3·77	—
Pt	26·93	27·13	27·27

Die Krystalle des Chloroplatinates sind von Herrn Dr. Ippen im mineralogischen Institute gemessen worden, welchem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Er theilt hierüber mit:

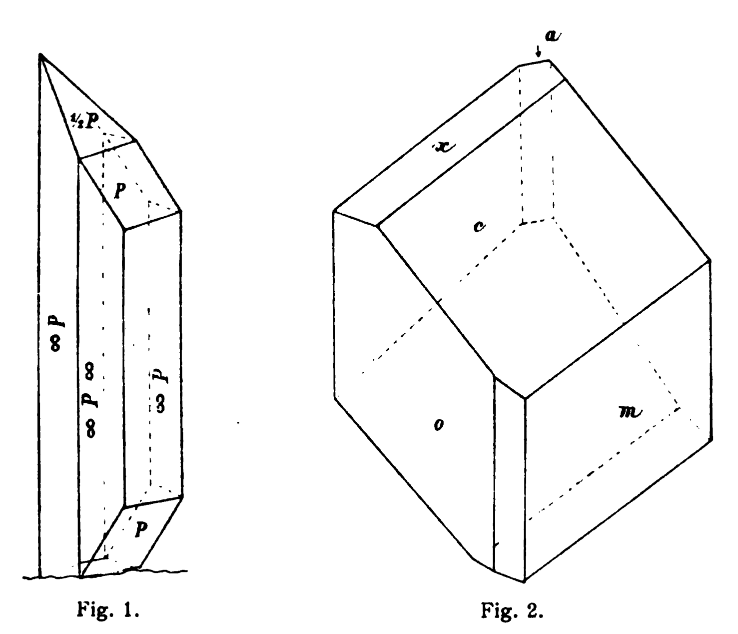


Fig. 1. Fig. 2.

»Die Krystalle des Platinosalzes sind rhombisch, und zwar kommen wesentlich zwei Formen vor:

Fig. 1: $^1/_2 P . P . \infty P . \infty P\infty$ wechselnd mit

Fig. 2: $c = oP$, $m = \infty P$, $o = P$, $x = P$, $a = P\infty$.

Außerdem kommen noch andere Formen vor, besonders auch Zwillinge, ähnlich den Rutilzwillingen des tetragonalen Systems. Sehr häufig zeigen auch die Krystalle der Form 1

die Bildung der sogenannten ‚Anwachskegel‘ (den sanduhrförmigen Bau).«

Aus dem Angeführten geht hervor, dass bei Verseifung der rohen »Cinchoninsulfonsäure« in der That eine Verbindung entsteht, welche in der Zusammensetzung einem Oxycinchonin sehr nahe kommt, und die aller Wahrscheinlichkeit nach ein Oxyhydrocinchonin oder Oxycinchotin ist. Die eingangs erwähnte Vermuthung von Skraup erfährt dadurch Bestätigung, ebenso im wesentlichen die Angaben von Jungfleisch und Léger über die beim Kochen von Cinchonin mit Schwefelsäure vor sich gehende Hydroxylierung.

Dagegen ist es zweifelhaft, dass das von mir untersuchte »Oxycinchotin« mit den von Jungfleisch und Léger beschriebenen Verbindungen übereinstimmt. Denn die Angaben gehen ziemlich weit auseinander.

	Oxycinchotin	α-Oxycinchonin und β-Oxycinchonin von Jungfleisch und Léger	
$(\alpha)_D$	+200·7	+182·5	+188·5
Schmelzpunkt	270°	253°	273°

Nach Jungfleisch und Léger sind ihre beiden Oxycinchonine in Alkohol überdies leicht löslich, während meine Verbindung sich sehr schwer löst. Deshalb dürfte Verschiedenheit bestehen und bei den Oxyverbindungen ebenfalls verschiedene stereochemische Formen vorkommen wie beim Cinchonin und anderen Chinaalkaloiden.

Das von mir beschriebene Oxycinchotin ist sicherlich auch verschieden von der isomeren Verbindung, die gleichzeitig Th. Schmid durch Verschmelzen der Cinchotinsulfonsäure erhalten hat.

Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens

von

F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit von F. Kaufler möchte ich kurz über eine Beobachtung berichten, welche ich vor einiger Zeit gemacht, bisher aber nicht veröffentlicht habe. Dieselbe steht in naher Beziehung zu der daselbst constatierten Thatsache, dass beim Behandeln von Triamidomesitylen mit Chloroform und Kalilauge zwei Amidogruppen in Isocyangruppen übergehen, die dritte dagegen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. In ganz ähnlicher Weise ergab die Acetylierung[1] des Triamidomesitylens ein Triacetyldiamidooxymesitylen, indem von den drei gleichwertigen Amidogruppen eine gegen Acetoxyl ausgetauscht wurde. Diese leichte Hydrolysierbarkeit der einen Amidogruppe erschien einigermaßen auffallend, zumal beim Kochen von symmetrischen Triamidobenzolen[2] mit Wasser ein successiver Austausch der Amidogruppen durch Hydroxyle nicht nachgewiesen werden konnte. Anderseits geht aber umgekehrt der Ersatz von Hydroxylen durch Amidogruppen in den Phloroglucinen bei der Einwirkung von Ammoniak, wie aus den Arbeiten von J. Pollak[3] und A. Friedl[4] hervorgeht, stufenweise vor sich, indem zunächst

[1] Monatshefte für Chemie, 19, 254.
[2] Ebenda, XVIII, 755; XIX, 223, 236, 249; XXI, 39.
[3] Ebenda, XIV, 401.
[4] Ebenda, XXI, 483.

Monoamidodioxy- und dann Diamidoxybenzole entstehen, während die Überführung der dritten Hydroxylgruppe in die Amidogruppe nicht gelingt.

Mit Rücksicht auf diese Resultate hatte ich Versuche angestellt, von den Triamidobenzolen zu den Diamidooxybenzolen zu gelangen, und habe hiezu jenes Triamidobenzol gewählt, welches am leichtesten hydrolysierbar ist, nämlich das Triamidomesitylen, und konnte in der That zu dem Diamidooxymesitylen gelangen, indem das Chlorhydrat des Triamidomesitylens beim Kochen mit Eisessig im Sinne der Gleichung:

$$C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_3 + CH_3COOH =$$
$$= C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_2OH + CH_3CONH_2HCl$$

in das Chlorhydrat des Diamidooxymesitylens übergeht.

Zur Ausführung dieser Umsetzung wurden 20 *g* salzsaures Triamidomesitylen in fein zerriebenem Zustande mit 100 *cm*³ Eisessig übergossen und etwa 4 Stunden im Sieden erhalten. Das Chlorhydrat löste sich hiebei nur in ganz geringer Menge, trat jedoch vollständig in Reaction. Während des Kochens entwichen continuierlich kleine Quantitäten von Chlorwasserstoff, welcher offenbar durch Zersetzung von salzsaurem Acetamid in Freiheit gesetzt wurde. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde das Diamidooxymesitylenchlorhydrat abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch gasförmige Salzsäure aus der Lösung wieder ausgeschieden. Hiebei wurden farblose Nädelchen erhalten, welche bei der Analyse der vacuumtrockenen Substanz das folgende Resultat gaben:

0·2312 *g* Substanz lieferten 0·2753 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_2OH$
Cl	29·40	29·71

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass im Molecüle zwei Atome Chlor vorhanden sind. Der vollständige Beweis dafür,

dass die vorliegende Verbindung der angegebenen Formel entspricht, konnte durch Darstellung und Analyse des freien

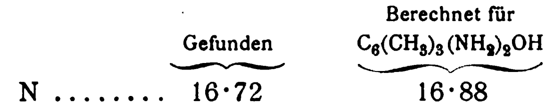
Diamidooxymesitylen

erbracht werden, welches beim Verreiben des Chlorhydrates mit concentrierter Natronlauge unter Eiskühlung abgeschieden wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eiswasser war dasselbe rein weiß. In der kürzesten Zeit aber nahm es selbst im Exsiccator eine intensiv gelbe Färbung an. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol stellte es gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 94 bis 96° dar, welche in Wasser, Äther, Benzol schwer, in Alkohol aber etwas leichter löslich sind.

Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysiert:

0·2301 *g* Substanz gaben bei $B = 748 \cdot 3$ und $t = 20°$ 34·2 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(NH_2)_2OH$
N	16·72	16·88

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid lieferte das Diamidooxymesitylen dasselbe Triacetylderivat, welches, wie eingangs erwähnt, aus dem Triamidomesitylen gewonnen wurde.

Zur Kenntnis der Naphthalaldehydsäure

von

phil. stud. **Josef Zink.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren wurden von Prof. Goldschmiedt in Gemeinschaft mit L. Egger[1] die Ester der Opian- und Phtalaldehydsäure in absolut alkoholischer Lösung mit Cyankalium in Reaction gebracht. Dabei wurden nicht, wie man erwarten sollte, Benzoinderivate, sondern im ersten Falle Tetramethoxyldiphthalyl, im zweiten Diphthalyl erhalten. Goldschmiedt hat aus diesem Verhalten den Schluss gezogen, dass die Ester in diesem Falle als Pseudoester reagieren nach der Formel:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C\begin{array}{l}\diagup H \\ - OCH_3\end{array} \\ \qquad \rangle O \\ C = O\end{array}\right. , \text{ beziehungsweise } C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\begin{array}{l}\diagup H \\ - OCH_3\end{array} \\ \qquad \rangle O \\ CO\end{array}\right. .$$

Auch aus dem normalen Ester der Opiansäure war er imstande,[2] durch Behandeln mit Cyankalium dasselbe Condensationsproduct zu erhalten.

Durch die Arbeiten von Graebe und Gfeller[3] wurde die Naphthalaldehydsäure leicht zugänglich. Da nun die Periderivate des Naphthalins bis zu einem gewissen Grade große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten mit den Orthoderivaten des Benzols zeigen, war es von Interesse, Condensationsversuche

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 49.

[2] Ebenda, XIII, 263.

[3] Liebig's Ann. der Chemie und Pharm., *276,* 13.

der Naphthalaldehydsäure unter dem Einflusse von Cyankalium vorzunehmen. Über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich nun diesbezügliche Versuche unternommen.

Die Darstellung der Säure selbst geschah nach Graebe und Gfeller[1] aus Acenaphthenchinon mittels der Kalischmelze. Dabei wurde wahrgenommen, dass stets ein Theil, und zwar umsomehr, je länger erhitzt wurde, in Naphthalsäure übergieng (Schmelzpunkt des Anhydrids 265°). Die Naphthalaldehydsäure wurde von der beigemengten Naphthalsäure durch Kochen mit Alkohol getrennt; die Naphthalsäure geht in ihr Anhydrid über und kann als solches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht abgetrennt werden.

Die Naphthalaldehydsäure wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so an reiner (unter Beobachtung der von Graebe und Gfeller angegebenen Vorsichtsmaßregeln) bei 167° schmelzenden Säure 90% des angewendeten Acenaphthenchinons, entsprechend 82% der theoretischen Ausbeute, gewonnen. Daneben wurden selbst bei vorsichtigem Schmelzen 10 bis 12% Naphthalsäureanhydrid erhalten. Auch beim Kochen der Naphthalaldehydsäure in stark alkalischer Lösung konnte der Übergang in Naphthalsäure constatiert werden, ein Umstand, der an das Verhalten der Phthalaldehydsäure erinnert, welche, wie Hamburger[2] festgestellt hat, beim Kochen mit Alkali Phthalsäure liefert, sowie an jenes der Opiansäure, welche nach Mathiessen und Forster[3] bei gleicher Behandlung in Hemipinsäure übergeht. Während aber in diesen Fällen neben Phthalsäure, analog der Bildung von Benzoesäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd, unter dem Einflusse von Alkali, als correspondierender Alkohol das Phthalid, neben Hemipinsäure das Mekonin gebildet wird, gelang es bei der Naphthalaldehydsäure nicht, das Entstehen einer Oxysäure, beziehungsweise eines Lactons nachzuweisen.

Ester der Naphthalaldehydsäure. Bisher waren keine Ester der Naphthalaldehydsäure bekannt. Da nun zu den

---

[1] Liebig's Ann. der Chemie und Pharm., *276*, 13.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 427.

[3] Ebenda, XII, 49.

Condensationsversuchen der Naphthalaldehydsäure mit Cyankalium ein Ester der Säure erforderlich war, so gieng ich daran, den Methylester darzustellen. Durch bloßes Kochen der Säure mit absolutem Methylalkohol fand zum Unterschiede von der Opian- und Phthalaldehydsäure keine Esterbildung statt. Es wurde nun die absolut methylalkoholische Lösung der Säure nach dem zuerst von Wöhler[1] bei Opiansäure eingeschlagenen Verfahren mit Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und nach zwölfstündigem Stehen das überschüssige Schwefeldioxyd durch Kochen verjagt. Beim Erkalten der eingeengten Lösung schieden sich anscheinend rhombische Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein weiß sind und bei 105° schmelzen. Die Esterificierungsmethode mit trockenem Chlorwasserstoff, die Wegscheider[2] bei der Opiansäure ein schlechtes Resultat ergab, bewährte sich bei der Naphthalaldehydsäure sehr gut.

5 *g* Säure wurden in 30 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, und in die Lösung wurde anfangs unter Eiskühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Am nächsten Tage wurde die alkoholische Lösung in eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat gegossen, wobei sich der Ester abschied. Er schmilzt bei 105° und ist mit dem mit Hilfe von Schwefeldioxyd gewonnenen identisch.

In heißem Wasser ist er ziemlich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Die Ausbeute ist in beiden Fällen so gut wie quantitativ. Bei der Methoxylbestimmung gaben:

0·2506 *g* Ester 0·2610 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$
CH_3O	13·76	14·44

Bei der Verbrennung gaben:

0·1920 *g* Ester 0·5105 *g* Kohlendioxyd und 0·0845 *g* Wasser.

[1] Liebig's Ann., *50*, 5.

[2] Monatshefte für Chemie, XIII, 711.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$
C	72·51	72·89
H	4·88	4·67

Der Ester wird durch einstündiges Kochen mit Wasser nicht verseift; er reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung selbst bei tagelangem Stehen nicht. Bei Oximierungsversuchen in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur wurde das bei 257° schmelzende, von Graebe und Gfeller[1] zuerst dargestellte Oximanhydrid[2] der Naphthalaldehydsäure erhalten, welches außer durch seinen Schmelzpunkt durch seine Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln erkannt wurde. Überdies wurde durch das negative Resultat einer Methoxylbestimmung erwiesen, dass der Körper nicht das Oxim des Esters sei.

Wegscheider hat beim Behandeln des Silbersalzes der Opiansäure mit Halogenalkyl einen Ester von anderen Eigenschaften erhalten als beim Kochen der Säure mit Alkohol. Nach seinen Angaben[3] wurde nun das Silbersalz der Naphthalaldehydsäure mit Hilfe des nach Pfaundler[4] gewonnenen Fluorsilbers dargestellt. Dasselbe[5] ist anfangs weiß, färbt sich bald grau, schließlich braunviolett. Das im Vacuum getrocknete Silbersalz wurde fein zerrieben, mit Methylalkohol angerührt und die Lösung mit Jodmethyl versetzt. Aus der nach 24stündigem Stehen abfiltrierten Lösung konnte derselbe Ester vom

[1] Liebig's Ann. der Chemie und Pharm., *276*, 13.

[2] In Beilstein's Handbuch ist jene Verbindung aufgenommen, welche durch Einwirkung von 2 Molecülen $NH_2OH.HCl$ auf Naphthalaldehydsäure entsteht, und dieser irrthümlich der Schmelzpunkt des obigen nicht registrierten Oxims (257°) zugeschrieben.

[3] Monatshefte für Chemie, III, 348.

[4] Jahresberichte für 1862, S. 88.

[5] 0·3730 *g* des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0·1320 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_7O_3Ag$
Ag	35·39	35·18

Schmelzpunkte 105° isoliert werden, welcher nach den anderen Methoden gewonnen wurde.

Der beschriebene Ester scheint demnach ein wirklicher Ester[1] zu sein. Auf die weitere Untersuchung dieser Verhältnisse einzugehen, liegt mir ferne, da ich ja den Ester nur zum Zwecke des Versuches einer bestimmten Reaction dargestellt habe, die in analogen Fällen mit dem normalen Ester ebenso gut geht wie mit dem Pseudoester.

Verhalten der Naphthalaldehydsäure gegen Kaliumcyanid.

Bei einem Versuche wurden 3 *g* Ester mit 3 *g* bei 110° getrocknetem Cyankalium in 50 *g* absolutem Äthylalkohol $2^1/_2$ Stunden gekocht. Sodann wurde vom Rückstande abfiltriert, letzterer in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich zunächst gelblich gefärbte Nadeln abschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol die gelbe Farbe verloren und sich als Naphthalsäure erwiesen (Schmelzpunkt des Anhydrids 265°).

Dasselbe Resultat lieferte ein zweiter Versuch, bei welchem nur $^3/_4$ Stunden erhitzt wurde. Auch aus der vom ungelösten Kaliumcyanid und naphthalsauren Kalium abfiltrierten Lösung konnte nur Naphthalsäure isoliert werden.

Während also die Opiansäure nach Goldschmiedt und Egger[2] unter dem Einflusse von Cyankalium Tetramethoxyldiphthalyl, die Phthalaldehydsäure Diphthalyl liefert, wirkt Cyankalium auf die Naphthalaldehydsäure wie freies Alkali ein.

---

[1] Diese Ansicht hat inzwischen ihre Bestätigung gefunden, da H. Meyer während des Druckes dieser Abhandlung im hiesigen Laboratorium aus dem unter Anwendung von Thionylchlorid bereiteten Chlorid der Naphthalaldehydsäure den Methylester dieser Säure dargestellt und mit meinen Präparaten identisch befunden hat. Meyer beobachtete den Schmelzpunkt 103 bis 104°.

[2] Monatshefte für Chemie, 12, 49.

Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper

(II. Mittheilung)

von

Docent Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Anlässlich meiner Oxydationsversuche an Eiweißkörpern[1] habe ich den Nachweis erbracht, dass in der Zusammensetzung der Eiweißkörper wesentliche Unterschiede bestehen, und dass je nach der Art des Eiweißkörpers ein bestimmter Theil des Stickstoffes in Harnstoff überführbar ist. Ich habe damals die Vermuthung ausgesprochen, dass die ernährende Wirkung im wesentlichen durch jene Gruppen des Eiweißmolecüles bedingt sei, welche bei der Oxydation Harnstoff abzuspalten vermögen. Um für diese meine Annahme einen Beweis auf experimentellem Wege zu erbringen, habe ich mit zwei Eiweißkörpern Ernährungsversuche vorgenommen, und zwar wählte ich hiezu zwei Eiweißkörper, deren Verhalten bei der Oxydation eine möglichst große Verschiedenheit aufwies: das Caseïn und das Fibrin. Das Caseïn gibt bei der Oxydation circa 73% Stickstoff als Harnstoff, das Fibrin circa 45% Stickstoff als Harnstoff. Es handelte sich nun darum, festzustellen, inwieweit sich dieser Unterschied bei der Verarbeitung dieser Eiweißkörper im Organismus geltend mache.

Die angestellten Versuche bezogen sich einzig und allein auf die Ausnützung des Stickstoffes und sind überhaupt nur

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. CX, Abth. II b, März 1901.

als Vorversuche zu betrachten. Die Versuche wurden in der k. k. chemisch-landwirtschaftlichen Versuchsstation in Wien ausgeführt, und hatte ich mich der liebenswürdigen Unterstützung des Herrn Assistenten v. Czadek zu erfreuen. Die Versuchsandordnung, sowie die Resultate des Stoffwechselversuches sind nachstehend verzeichnet.

Gemäß der mir gestellten Aufgabe wurde der Versuch in zwei Perioden gegliedert, und zwar in eine Fibrinperiode (viertägig) und eine Caseïnperiode (viertägig). Als Versuchsperson diente der Institutsdiener J. E., ein 41jähriger gesunder Mann, welcher Lust und Liebe zur Vornahme solcher Versuche zeigt und absolut verlässlichen Charakters ist.

Um das Fibrin und das Caseïn in möglichst angenehmer Weise verabreichen zu können, wurden aus diesen Eiweißkörpern Cakes gebacken. Zur Herstellung von Fibrincakes (I) und Caseïncakes (II) wurden verwendet:

I.			II.		
2·50	Theile	Mehl,	2·50	Theile	Mehl,
0·45	»	Butter,	0·41	»	Butter,
0·60	»	Zucker und	0·60	»	Zucker und
0·32	»	Fibrin.	0·43	»	Caseïn.

Die Abgrenzung des Kothes in den zwei Perioden gelang gut durch Heidelbeeren, welche zu Beginn jeder Periode, und zwar circa vier Stunden vor der ersten Nahrungsaufnahme, genossen wurden.

In der Fibrinperiode (I) und in der Caseïnperiode (II) erhielt die Versuchsperson täglich:

I.	II.
500 *g* Fibrincakes,	520 *g* Caseïncakes,
100 *g* Reis,	80 *g* Reis,
20 *g* Fett,	20 *g* Fett,
4 *g* Salz,	4 *g* Salz,
500 cm^3 Wein,	500 cm^3 Wein,
250 cm^3 Thee und	250 cm^3 Thee.
17 *g* Zucker.	17 *g* Zucker.

Über die Zusammensetzung der angewendeten Nahrungsmittel gibt die nachstehend zusammengestellte Tabelle Aufschluss.

	Wasser	Stick-stoff	Rohfett	Roh-faser	Asche
Fibrincakes	4·66	2·80	10·61	3·12	0·93
Caseïncakes	3·88	2·69	10·54	1·48	0·95
Reis	11·11	1·26	—	—	—
Heidelbeeren	—	0·13	—	—	—

Die Ernährungsversuche wurden begonnen, nachdem die Versuchsperson sich im Körpergleichgewichte befand.

Der Harn wurde täglich quantitativ gesammelt und in der 24stündigen Harnmenge das specifische Gewicht und der Stickstoffgehalt sofort bestimmt. Die abgesetzten Kothe wurden entsprechend der Abgrenzung der einzelnen Perioden vereinigt, getrocknet und die Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Der leichteren Übersicht wegen sind auch diese Untersuchungsergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

		Harn in Gramm	Spec. Gewicht	Gewichtsprocent Stickstoff	Gramm Stickstoff ausgeschieden		Koth, frisch, in Gramm	Koth, trocken, in Gramm	Wasser des getrockneten Kothes	Procent Stickstoff	Gramm Stickstoff ausgeschieden
Fibrinperiode	1	609	1·024	1·86	11·33	I	—	—	—	—	—
	2	530	1·024	1·79	9·49		118	57	—	—	—
	3	574	1·024	1·72	9·87		162	72	—	—	—
	4	873	1·012	1·08	9·43 40·12		—	—	—	—	—
Caseïnperiode	5	994	1·016	1·34	13·32		148	65	2·65	12·71	**24·66**
	6	928	1·016	1·31	12·16	II	197	39	—	—	—
	7	679	1·024	1·76	11·95		54 164	6 20	—	—	—
	8	663	1·024	1·93	12·80 50·23		—	—	—	—	—
		—	—	—	—		175	47	3·52	7·31	8·19

Aus vorstehenden Zusammenstellungen ergibt sich die Stickstoffbilanz der zwei Perioden in folgender Weise:

	Gramm Stickstoff		
	Einnahme	Ausgabe	
		im Harn	im Koth
Fibrinperiode......	61·06	40·12	24·66
Caseïnperiode	60·28	50·23	8·19

Der Umsatzstickstoff berechnet sich hienach im procentischen Verhältnisse für die Fibrinperiode mit 65·7% und für die Caseïnperiode mit 83·3%. Ferner ergibt sich hieraus der Differenzstickstoff mit 34·3 und 16·7% in den zwei Perioden, d. h. in der Fibrinperiode sind 34·3% des Stickstoffes, in der Caseïnperiode 16·7% des Stickstoffes nicht zur Resorption gelangt.

Endlich sei noch erwähnt, dass das Körpergewicht der Versuchsperson täglich festgestellt wurde, dass aber bei der kurzen Zeit, welche die Versuchsreihe währte, keine ausschlaggebenden Unterschiede festzustellen waren.

Körpergewicht.

1. Tag	60·06 *kg*	5. Tag	60·07 *kg*
2. »	60·05 *kg*	6. »	60·08 *kg*
3. »	60·05 *kg*	7. »	60·07 *kg*
4. »	60·06 *kg*	8. »	60·08 *kg*

Wenn wir die Zahlen des Stoffwechselversuches mit jenen der Oxydationsversuche vergleichen, so finden wir zunächst, dass sich die großen Differenzen der Oxydationsversuche auch beim Nährversuche wiederfinden. Das Caseïn, jener Körper, welcher erheblich mehr harnstoffbildende Gruppen enthält, wird weit besser ausgenützt, als das Fibrin, indem der ungenützt abgehende Stickstoff beim Caseïn 16·7%, beim Fibrin hingegen 34% beträgt.

Hieraus ist zu ersehen, dass die harnstoffbildenden Gruppen von großer Wichtigkeit für die Ernährung sind. Die

nicht in Harnstoff übergehenden Gruppen, z. B. die Hexonbasen, können zwar nach dem Versuchsergebnisse nicht als absolut wertlos bezeichnet werden, da z. B. das Caseïn, welches 73·3% Stickstoff als Harnstoff gibt, zu 83% bezüglich des Stickstoffes verwertet wurde; jedenfalls ist ihre Ausnützung im Organismus eine relativ mangelhafte, indem eine Vermehrung der nichtharnstoffbildenden Gruppen — beim Caseïn circa 27%, beim Fibrin circa 55% — mit einer Vermehrung des nicht ausgenützten Stickstoffes — Caseïn 16%, Fibrin 34% — verbunden ist.

Im Zusammenhange hiemit sei erwähnt, dass Hexonbasen nicht im Harne, wohl aber in den Fäces nachweisbar waren, so dass ein qualitativer Beweis erbracht ist, dass ein Theil des N-Verlustes auf Rechnung dieses Theiles des Eiweißcomplexes zu stellen ist.

Ich hoffe, durch Beibringung eines weiteren Untersuchungsmateriales die vorgebrachten Ansichten exacter bekräftigen zu können.

Zusammenfassung der Resultate.

In der vorstehenden Arbeit wird nachgewiesen, dass das Caseïn, welches bei der Oxydation[1] mehr Harnstoff liefert als das Fibrin, im Organismus auch besser ausgenützt wird. Hieraus lässt sich schließen, dass der physiologische Nährwert der Eiweißkörper bezüglich des Stickstoffes der Hauptsache nach von der Menge der harnstoffbildenden Gruppen abhängt. Die Hexonbasen scheinen minder gut ausgenüzt zu werden, nachdem sie qualitativ in den Fäces nachgewiesen werden konnten.

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. CX, Abth. II b, März 1901.

Notiz über das Cotoin

von

J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Verlaufe ihrer schönen Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinde konnten G. Ciamician und P. Silber[1] die Constitution des Cotoins, Hydrocotoins und Methylhydrocotoins aufklären, indem sie bewiesen, dass dieselben der Mono-, Di- und Trimethyläther des Benzoylphloroglucins sind. Für das Methylhydrocotoin war durch ihre Beobachtungen die Formel vollkommen eindeutig festgestellt, und bestätigten sie diese auch noch durch seine Synthese aus dem Phloroglucintrimethyläther.[2] Die beiden anderen Derivate des Benzoylphloroglucins jedoch können, wie dies Ciamician und Silber l. c. betonen, in zwei verschiedenen isomeren Formen existieren, die sich durch die Stellung der Methoxyl-, respective Hydroxylgruppe zum Benzoylreste unterscheiden. Es war mir nun vor einiger Zeit möglich, anlässlich der Synthese des Hydrocotoins auch einen Beweis für die Stellung der einzigen freien Hydroxylgruppe in demselben zu erbringen.[3] Durch Überführung des Hydrocotoins in das Dimethyl-Phenylcumarin war nämlich für das Hydrocotoin die Formel

---

[1] B., 27, 419.
[2] B., 27, 1497.
[3] Monatshefte für Chemie, 18, 742.

OCH_3

CH_3O OH

CO

bewiesen. Durch den in diesen Zeilen zu beschreibenden Versuch gelang es nun auch, für das Cotoin zwischen den beiden noch möglichen Formeln

OCH_3 OH

HO OH CH_3O OH

CO CO

I II

eine Auswahl zu treffen. Die Überführung des Phloroglucins, seiner Homologen, sowie der verschiedenen Äther derselben in Nitrosoderivate wurde in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium vielfach studiert. Die hiebei gesammelten Erfahrungen standen in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung von Kostanecki,[1] welcher fand, dass in zweiwertige, metaständige Phenole nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten können, wenn außer der Parastellung zu dem einen Hydroxylreste auch die Stelle zwischen den beiden unbesetzt ist, während zweiwertige, metaständige Phenole, in denen die Parastellung zu beiden Hydroxylen frei, die Stelle zwischen den beiden jedoch besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat

[1] B., 20, 3133.

liefern. Es lag nun nahe, auch das Cotoin der Nitrosierung zu unterwerfen, um zu beobachten, ob dasselbe ein Mono- oder ein Dinitrosoderivat gibt. Falls dem Cotoin die Formel I zukommt, so war die Bildung eines Mono-, falls es die mit II bezeichnete besitzt, diejenige eines Dinitrosoderivates zu erwarten. Der Versuch entschied für die Formel I. Das Cotoin gibt nämlich beim Nitrosieren mit Kaliumnitrit, wobei erfahrungsgemäß das erreichbare Maximum an Nitrosogruppen eintritt, auch bei der Anwendung eines noch so großen Überschusses an Kaliumnitrit stets nur ein Mononitrosoderivat:

OCH_3 — NO — HO — OH — CO

oder

OCH_3 — :NOH — O: — OH — CO

was mit der Formel II des Cotoins in Widerspruch steht.

Eine Beobachtung, die mit Rücksicht auf die interessanten Versuche von Henrich[1] ein gewisses Interesse bietet, sei gleich an dieser Stelle erwähnt. Das Nitrosocotoin wurde nämlich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in zwei verschiedenen Formen erhalten. Es bildeten sich entweder gelbe, durchsichtige, nadelförmige Krystalle oder rothe durchscheinende Krystallblättchen. Aus einer mäßig concentrierten Lösung schieden sich zumeist die gelben Nadeln ab, während eine nahezu gesättigte, warme Lösung, aus welcher die Verbindung bereits bei höherer Temperatur auszukrystallisieren beginnt, der Hauptmenge nach die rothen Blättchen liefert. Da nun die gelben Nadeln schon beim Liegen an der Luft sehr rasch verwittern und hiebei an Gewicht abnehmen, während die rothen Krystalle auch über Schwefelsäure ihren Glanz behalten und auch keine Gewichtsabnahme zeigen, so ist es nahe-

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 142.

liegend, den Unterschied der beiden Formen lediglich im Krystalleisessiggehalte der einen zu suchen. Immerhin können jedoch die beiden Formen, die ineinander überführbar sind und denselben Schmelzpunkt zeigen, vielleicht einen ähnlichen chemischen Unterschied aufweisen, wie ihn Henrich für die beiden Mononitrosoorcine (l. c.) annimmt. Die Vorbedingung für den Erklärungsversuch von Henrich, das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen, trifft jedenfalls auch beim Nitrosocotoin zu, nicht aber bei den Nitrosoresorcinmonoäthyläthern von Kietaibl.[1] Henrich[2] glaubt nun bei der Wiederholung der Versuche von Kietaibl beobachtet zu haben, dass einer der beiden structurisomeren *o*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther desselben in zwei Formen existiert, die leicht ineinander übergehen, und nimmt an, dass es sich auch hier um ähnliche Modificationen handelt wie beim Mononitrosoorcin. Die Isomerie der beiden Mononitrosoorcine, die beide nach Henrich Isonitrosoderivate sind, beruht nach seiner Annahme auf dem Vorhandensein des zweiten Hydroxyles, welches in der Enol-, beziehungsweise Ketoform enthalten ist; das Nitrosoderivat des Resorcinmonoäthyläthers hat jedoch nur eine Hydroxylgruppe, kann also, da es per Analogie mit Henrich's Mononitrosoorcin als Isonitrosoderivat zu betrachten ist, nicht mehr in zwei (durch Umlagerung des zweiten Hydroxyls bedingten) Formen existieren. Kietaibl betont dies übrigens bereits in seiner Mittheilung ausdrücklich.[3] Falls nun Henrich den einen der beiden stellungsisomeren *o*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther thatsächlich in zwei isomeren Formen erhalten hat, was er leider in seiner letzten ausführlichen Mittheilung[4] nicht weiter erwähnt, so wäre dies ein Beweis gegen die Richtigkeit seines Erklärungsversuches.

Nitrosocotoin.

Je 5 *g* Cotoin werden in 15 cm^3 Alkohol gelöst und mit 10 cm^3 Eisessig versetzt. Zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit

[1] Monatshefte für Chemie, 19, 536.
[2] B., 32, 3423.
[3] Monatshefte für Chemie, 19, 547.
[4] Ebenda, 22, 232.

wird die Lösung von etwa 3 *g* Kaliumnitrit in 10 cm^3 Wasser hinzugefügt, wobei sich das Nitrosocotoin nach kurzer Zeit krystallinisch abscheidet. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Product wurde aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, wiederholt umkrystallisiert. Es scheiden sich hiebei schöne, glänzende, orangegelbe Nadeln und dunkelrothe Blättchen ab, die sich bei der krystallographisch-optischen Untersuchung, für die ich Herrn Prof. Becke zu besonderem Danke verpflichtet bin, als zweifellos verschieden erwiesen. Die beiden Krystallformen, von denen die Nadeln im allgemeinen in weitaus überwiegender Menge sich bildeten, wurden mechanisch getrennt und zeigten hierauf beide denselben constanten Schmelzpunkt von 153 bis 154° C. (uncorr.). Beim Umkrystallisieren aus Eisessig wurden sowohl aus den gelben, als auch aus den rothen Krystallen wiederholt beide Formen erhalten, und zwar zeigte es sich, dass verdünnte Lösungen in weitaus überwiegender Menge die gelben Nadeln abscheiden, während concentrierte Lösungen, aus denen die Verbindung bereits in der Wärme zu krystallisieren beginnt, fast ausschließlich rothe Blättchen liefern. Die gelben Nadeln verwittern an der Luft äußerst rasch, während die rothen Blättchen unverändert bleiben. Die ersteren, zwischen Filtrierpapier getrocknet, zeigen, über Schwefelsäure gestellt, eine Gewichtsabnahme von 13·49%, während einem Molecüle Krystallessigsäure eine solche von 18·01% entspricht. Die Differenz ist nicht auffällig, da die Krystalle bereits beim Trocknen zwischen Filtrierpapier zum Theil verwittern. Die rothen Blättchen zeigen, über Schwefelsäure gestellt, gar keine Gewichtsabnahme. Der Unterschied zwischen beiden Formen dürfte also durch den Gehalt der einen an Krystallessigsäure bedingt sein.

Das Nitrosocotoin ist in Wasser und Äther fast unlöslich, in Alkohol in der Wärme mäßig leicht, in Benzol, Essigäther und Eisessig leicht löslich. Die Analysen und die Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gaben Werte, die mit der Formel $C_6H_5CO.C_6H(OH)_2.(OCH_3).NO$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2407 *g* Substanz gaben 0·5394 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.

II. 0·2320 *g* Substanz gaben 0·5231 *g* Kohlensäure und 0·0776 *g* Wasser.

III. 0·2556 *g* Substanz gaben 10·9 cm^3 trockenen Stickstoff bei 15° C. und 741 *mm* Druck.

IV. 0·2175 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1790 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_5$
	I	II	III	IV	
C	61·11	61·49	—	—	61·53
H	3·96	3·72	—	—	4·02
N	—	—	4·95	—	5·12
OCH_3	—	—	—	10·86	11·35

Über die Nitrosierung des Methylphloroglucin-dimethyläthers

von

J. Pollak und **M. Solomonica.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Durch das Studium der Nitrosierung des Methylphloroglucinmonomethyläthers[1] konnte Konya nachweisen, dass derselbe das 2-Methyl-5-Methoxy-1,3-Phendiol ist. Der Dimethyläther des Methylphloroglucins kann folglich nur das 2-Methyl-3,5-Dimethoxyphenol sein, was in der Zwischenzeit auch durch anderweitige, noch zu veröffentlichende Versuche, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, seine Bestätigung fand. Die Ergebnisse der Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers stehen nun mit der Formel desselben auch in Einklang. Ein 2-Methyl-3,5-Dimethoxyphenol kann nämlich nur eine Nitrosogruppe aufnehmen; hiebei können jedoch zwei stellungsisomere Körper entstehen. Auf Grund der älteren Anschauungen war ausschließlich oder zumindest überwiegend die Bildung des *p*-Derivates zu erwarten, während die neueren Beobachtungen hiemit in Widerspruch stehen. So lieferten der Dimethyl-[2] und der Diäthyläther[3] des Phloroglucins bei der Nitrosierung in überwiegender Menge das *o*-Nitrosoderivat, neben wenig *p*-Verbindung, während Henrich[4] beim Orcin, sowie beim Orcinmonomethyläther ausschließlich das *o*-Nitrosoproduct erhielt. In Übereinstimmung hiemit lieferte auch der

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 422.

[2] H. Weidel und J. Pollak, Ebenda, 21, 15.

[3] H. Weidel und J. Pollak, Ebenda, 18, 347.

[4] B., 32, 3419 und Monatshefte für Chemie, 22, 232.

Methylphloroglucindimethyläther ausschließlich ein *o*-Nitrosoderivat (I). Es sind jedoch Anzeichen vorhanden, welche es als möglich erscheinen lassen, dass bei entsprechender Abänderung der Versuchsbedingungen auch ein *p*-Nitrosoderivat entstehen dürfte.

Die Stellung der Nitrosogruppe in dem einzigen erhaltenen Derivate wurde durch das Studium seiner Umwandlungsproducte festgestellt. Dasselbe liefert nämlich bei der Reduction das Chlorhydrat eines Amidophenols (II), welches, da es beim

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_3
HO, OCH_3	HO, OCH_3	HO, :O
ON	H_2N	O:
OCH_3	OCH_3	OCH_3

Behandeln mit Harnstoff ein Carbonylderivat gibt, die einzige freie Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten muss. Da nun die Oxydation mit Eisenchlorid bisher nur bei *p*-Amidophenolen zu Chinonen führte, sollte im vorliegenden Falle kein Chinon entstehen. In Widerspruch hiemit liefert das fragliche *o*-Amidophenol beim Behandeln mit Eisenchlorid ein Chinon (III), welches jedoch nur eine Methoxylgruppe enthält und mit dem von Konya aus dem 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat erhaltenen 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon[1] identisch ist. Bei der Oxydation waren also die beiden Chinonsauerstoffatome an die Stelle der Amidogruppe und des zu derselben paraständigen Methoxylrestes getreten. Ob die Bildung eines Chinons aus einem *p*-Amidophenoläther mittels Eisenchlorid vereinzelt bleiben oder ob es möglich sein wird, weitere ähnliche Fälle zu beobachten, mag dahingestellt bleiben. Versuche, aus dem 3,5-Dimethoxy- und 3,5-Diäthoxy-2-Amidophenolchlorhydrat durch Eisenchlorid Chinone zu erhalten, waren bisher erfolglos.

Um weiterhin zu beweisen, dass ähnlich wie bei den anderen bisher studierten Äthern des Phloroglucins und seiner Homologen der eingetretene Rest eine Isonitroso- (:NOH)

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 422.

Gruppe bildet, wurde auch hier die Alkylierung des Nitrosokörpers studiert. Während jedoch bisher stets der Oximäther das Hauptproduct der Reaction war und eine Methenyl-, beziehungsweise Äthenylverbindung sich nur in untergeordneter Menge bildete, wurde im vorliegenden Falle lediglich die Bildung des Methenylderivates (IV) beobachtet:

$$HC\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6(CH_3)(OCH_3)_2$$

IV.

Diese Thatsache, die allerdings nicht als Stütze für die Isonitrosoformel aufgefasst werden kann, ist jedoch anderseits kein Beweis gegen dieselbe. Die Entstehung einer Methenylverbindung ist zwar mit der Nitrosoform besser vereinbar, allein es ist bekannt, dass Verbindungen, die im allgemeinen als Isonitrosokörper reagieren, in manchen Fällen Derivate des tautomeren Nitrosokörpers liefern; man kann folglich nur den Schluss ziehen, dass das Nitrosoderivat des Methylphloroglucindimethyläthers beim Alkylieren in der Nitrosoform reagierte.

Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers.

Der Dimethyläther des Monomethylphloroglucins wurde nach den Angaben von Weidel[1] dargestellt und von dem sich gleichzeitig bildenden Monomethyläther auf die daselbst beschriebene Weise getrennt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol zeigt derselbe den Schmelzpunkt von 60° C. (uncorr.) und lässt sich am zweckmäßigsten auf folgende Weise nitrosieren: Je 5 *g* des Äthers werden in 30 cm^3 Alkohol gelöst, mit 2·5 *g* Essigsäure versetzt und die Lösung auf —6° C. abgekühlt. Hierauf wird eine Lösung von 3·2 *g* Kaliumnitrit in 6 cm^3 Wasser allmählich hinzugefügt, wobei die

[1] Monatshefte für Chemie, 19. 232.

Temperatur nicht über 0° steigen darf. Die Reactionsmasse wird zunächst einige Stunden mit Eis gekühlt und erstarrt, wenn man sie längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, zu einem schwarzbraunen Krystallkuchen. Nach dem Hinzufügen von circa 20 cm^3 Eiswasser wird von den Krystallen abgesaugt, die dann mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen werden. Aus den Laugen können durch neuerliches Hinzufügen von Eiswasser noch weitere krystallinische Abscheidungen gewonnen werden. Die verschiedenen Krystallisationen wurden, da die Bildung zweier isomerer Verbindungen zu erwarten war, getrennt der Reinigung unterworfen. Dieselben erwiesen sich jedoch bei nahezu allen Nitrosierungen als identisch; nur in einem Falle zeigte die letzte Abscheidung, deren Menge jedoch eine sehr unbedeutende war, ein etwas verschiedenes Aussehen und abweichenden Schmelzpunkt. Diese Abscheidung, die möglicherweise die gesuchte isomere Verbindung darstellt, konnte mit Rücksicht auf die geringe Menge derselben nicht weiter untersucht werden. Alle anderen Krystallisationen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol den constanten Schmelzpunkt von 160° C. (uncorr.). Auch durch fractioniertes Umkrystallisieren aus Benzol wurden stets nahezu schwarz gefärbte Nadeln vom selben Schmelzpunkte erhalten. Die Ausbeute an Nitrosokörper, der in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich ist und auch von Essigäther und Chloroform aufgenommen wird, beträgt etwa 65% der theoretisch berechneten Menge.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werte, die mit den für die Formel $C_6H.CH_3(OCH_3)_2OH.NO$ berechneten in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2404 *g* Substanz gaben 0·4841 *g* Kohlensäure und 0·1277 *g* Wasser.

II. 0·2372 *g* Substanz gaben 16·0 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 737 *mm* Druck.

III. 0·1792 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4150 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
	I	II	III	
C	54·91	—	—	54·82
H	5·90	—	—	5·58
N	—	7·47	—	7·10
OCH_3	—	—	30·59	31·47

3, 5-Dimethoxy-2-Methyl-6-Amidophenolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Nitrosoproductes wurden je 5 *g* desselben in der eben erforderlichen Menge Alkohol gelöst und hierauf mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinnchlorür, die in Salzsäure gelöst war, allmählich versetzt. Durch die ersten Antheile des Zinnchlorürs färbt sich die erwärmte Reactionsflüssigkeit rothbraun, wird beim weiteren Hinzufügen desselben violettgrün und endlich farblos. Die erkaltete Lösung des Zinndoppelsalzes wird im Vacuum im Kohlensäurestrome zur Trockene abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas das Zinn ausgefällt. Der nach dem völligen Eindampfen des Filtrates im Vacuum verbleibende weiße, krystallinische Rückstand wird nach dem Erkalten in wenig salzsäurehältigem Wasser gelöst, filtriert und mit etwas concentrierter Salzsäure versetzt, im Vacuum zum Krystallisieren gestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat des Reductionsproductes in Form weißer, feiner, dünner Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Das so erhaltene salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol fast unlöslich. Bei Luftgegenwart verfärbt es sich nach einiger Zeit und auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt Zersetzung ein, ohne dass ein Fusionspunkt beobachtet werden könnte.

Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug im Durchschnitte etwa 72% der theoretisch berechneten Menge. Über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, gab das Chlorhydrat bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H.CH_3.(OH).(OCH_3)_2.NH_2.HCl$ berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·2015 *g* Substanz gaben 0·3665 *g* Kohlensäure und 0·1135 *g* Wasser.

II. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·1337 *g* Chlorsilber.

III. 0·2247 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4739 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{14}O_3NCl$
	I	II	III	
C	49·60	—	—	49·20
H	6·25	—	—	6·38
Cl	—	16·83	—	16·17
OCH_3	—	—	27·86	28·24

Zur näheren Charakterisierung des Reductionsproductes wurde dasselbe in das Acetylderivat übergeführt. Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa dem gleichen Gewichte an Natriumacetat löst sich das Chlorhydrat nach beiläufig einer Stunde vollkommen auf. Die erkaltete Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und scheidet hiebei Öltropfen ab, die bald krystallinisch erstarren. Das so dargestellte Acetylproduct liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt von 152 bis 155° C. (uncorr.) zeigen. Die Acetylbestimmung, die nach der Methode von Wenzel[1] ausgeführt wurde, ergab einen Wert, der mit dem für ein Triacetylderivat von der Formel $C_6H.CH_3.(OCH_3)_2.(O.COCH_3).N.(COCH_3)_2$ berechneten in guter Übereinstimmung steht.

0·2144 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 21·1 cm^3 $^1/_{10}$-normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·09073 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_6$
CH_3CO	42·31	41·74

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 659.

Da das Reductionsproduct ein *o*-Amidophenol ist, so gab es beim Behandeln mit Harnstoff das

3, 5-Dimethoxy-2-Methyl-Carbonyl-6-Amidophenol.

Das Chlorhydrat wird, mit der berechneten Menge Harnstoff vermischt, im Glycerinbade erwärmt. Die Masse beginnt oberhalb 100° zu schmelzen, entwickelt bei 150° Gasblasen und erstarrt hiebei allmählich. Sobald beim weiteren Erhitzen kein Ammoniak mehr entweicht, was bei etwa 180° eintritt, lässt man die Schmelze erkalten. Die Reactionsmasse wird hierauf gepulvert und mit heißem Wasser extrahiert. Der in Wasser unlösliche Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol lange feine grauweiße Nadeln, die nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation den constanten Schmelzpunkt von 188 bis 189° C. (uncorr.) zeigen. Die Ausbeute betrug etwa 84% der theoretisch berechneten Menge.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, die mit der Formel $C_6H.CH_3(OCH_3)_2\left\{\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·1949 *g* Substanz gaben 11·3 cm^3 trockenen Stickstoff bei 12·5° C. und 753·5 *mm* Druck.

II. 0·2380 *g* Substanz gaben 13·8 cm^3 trockenen Stickstoff bei 12·5° C. und 734·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$
	I	II	
N	6·73	6·73	6·69

Durch Oxydation des 3,5-Dimethoxy-2-Methyl-6-Amidophenolchlorhydrates bildete sich das

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon.

Zu diesem Behufe wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Eisenchlorid allmählich versetzt. Anfangs tritt eine grüngelbe Färbung auf, die dann

in Dunkelgrün übergeht, wobei die Abscheidung eines ziegelrothen krystallinischen Niederschlages erfolgt. Sobald beim weiteren Hinzufügen von Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr eintritt, wird von der Krystallmasse abgesaugt und dieselbe mit Wasser bis zum Aufhören der Eisenreaction gewaschen. Die Menge des so dargestellten Chinons beträgt etwa 90% der theoretischen Ausbeute.

Das Chinon wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform, in dem es in der Wärme mäßig leicht löslich ist, gereinigt. Man erhält hiebei ziegelroth gefärbte, feine Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt von 183 bis 185° C. (uncorr.) zeigen. Dieselben sind in Alkohol sehr leicht löslich, geben mit concentrierter Schwefelsäure eine intensiv blauviolette, mit Kalilauge eine violette Färbung und sublimieren bei höherer Temperatur.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werte, die mit der Formel $C_6H.CH_3.(OCH_3).(OH).O_2$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2228 *g* Substanz gaben 0·4634 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

II. 0·1723 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2434 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_4$
	I	II	
C	56·72	—	57·14
H	4·63	—	4·76
OCH_3	—	18·68	18·45

Ätherificierung des Nitrosoproductes.

Aus dem Nitrosoproducte wurde das Natriumsalz und durch Umsetzung mit Silbernitrat aus diesem das Silbersalz dargestellt. Versuche, dieses letztere, welches nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte, zu alkylieren, gaben kein günstiges Ergebnis. Bessere Erfolge wurden erzielt, als je 1 *g* Nitrosoproduct, in 10 cm^3 Methylalkohol gelöst, mit 20 cm^3

Natriummethylatlösung (1 $cm^3 = 0\cdot01$ *g* Na) und mit 18 cm^3 Jodmethyl drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurden. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols und des Jodmethyls verbleibende Rückstand wird in Äther und Wasser aufgenommen. Die mit Sulfitlauge gewaschene ätherische Schicht gibt beim Abdestillieren einen krystallinischen Rückstand, der in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Beim Umkrystallisieren desselben aus fünfzigprocentigem Alkohol scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Öl ab. Beim öfteren Wiederholen dieser Operation, wobei die Lösung auch durch Thierkohle entfärbt wurde, scheiden sich gelblich gefärbte Blättchen der Methenylverbindung ab, die den constanten Schmelzpunkt von 72 bis 74° C. (uncorr.) zeigen. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der theoretisch berechneten Menge.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse, Methoxylbestimmung und Ameisensäurebestimmung, die nach der Acetylbestimmungsmethode von Wenzel ausgeführt wurde, Werte, die mit den für die Formel $C_6H.CH_3.(OCH_3)_2\left\{\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle CH$ berechneten in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2236 *g* Substanz gaben 0·5075 *g* Kohlensäure und 0·1166 *g* Wasser.

II. 0·2337 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·5668 *g* Jodsilber.

III. 0·2563 *g* Substanz gaben Ameisensäure, welche 13·0 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·0377 *g* Formyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$
	I	II	III	
C	61·90	—	—	62·17
H	5·79	—	—	5·69
OCH_3	—	32·03	—	32·12
HCO	—	—	14·70	15·02

Über die Cellobiose[1]

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **J. König.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Jahre 1879 hat A. Franchimont[2] aus schwedischem Filtrierpapier durch Acetylierung mit einem Gemische von Essigsäureanhydrid und etwas concentrierter Schwefelsäure ein krystallisierendes Acetat vom Schmelzpunkte 212° erhalten, dem er die Zusammensetzung einer elffach acetylierten Triglucose $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_{30}O)_{11}$ zuschrieb.

Im hiesigen Institute ist auf dieselbe Art von H. Hamburger[3] aus Schleicher-Schüll'schem Filtrierpapier ein constant bei 228° schmelzendes Acetat erhalten worden, welches zweifellos mit dem Acetat von Franchimont identisch war. Dieses lieferte Hamburger bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge ein Product, das mit Phenylhydrazin kein Glucosazon, sondern eine dem Monnosehydrazon sehr ähnliche Abscheidung gab. Da weiterhin die Moleculargewichtsbestimmungen Hamburger Zahlen geliefert hatten, welche dem Acetat einer Monnose entsprechen, hat er jenes Product als Monnose angenommen und die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass in der Cellulose des Filtrierpapiers Monnose liefernde Gruppen vorhanden sind.

---

[1] In unserer vorläufigen Mittheilung (Berl. Ber. 34, 1901, S. 1115) haben wir den Zucker Cellose benannt. Dieser Name erinnert aber so sehr an viele Namen von Monnosen (Idose, Monnose), dass es zweckmäßig erschien, Verwechslungen durch obige unzweideutigere Benennung vorzubeugen.

[2] Berl. Ber., 12, 1941 (1879).

[3] Berl. Ber., 32. 2413 (1899).

Franchimont[1] hat hierauf mitgetheilt, dass das von ihm hergestellte Acetat, mit verdünnter Schwefelsäure verseift, Glucose, nicht aber Monnose liefert und die von Hamburger behauptete Bildung von Monnosehydrazon vielleicht derart zu erklären sei, dass bei Versuchen mit Ätzkali zuerst Glycose entsteht, welche aber in Monnose umgelagert wird, wie dieses Lobry de Bruyn und Alberda v. Eckenstein bei Glycoselösungen beobachtet haben.

Dieser Einwurf verlor nun dadurch an Bedeutung, dass, wie wir gefunden haben, weder das bei 112° schmelzende γ-Acetat, noch das bei 130° schmelzende α-Acetat der Glucose, mit alkoholischer Kalilauge verseift, etwas anderes als Glucose lieferten. Die Annahme, dass in dem Acetat aus Cellulose ein isomeres Glucoseacetat vorliegt, welches erst bei der Verseifung Monnose liefert, wurde daher wenig wahrscheinlich. Auch bei anderen Versuchen zeigte es sich, dass Umlagerungen nicht so leicht eintreten, wie nach den Versuchen von Lobry de Bruyn und v. Eckenstein zu vermuthen wäre.

Es ist uns wenigstens nicht gelungen, die zwei Acetate der Glycose vom Schmelzpunkte 112, beziehlich 130° durch Erhitzen in Eisessiglösung ineinander oder in die bei 228° schmelzende Verbindung zu verwandeln. Denn bis zu den Temperaturen, bei welchen totale Zersetzung eintrat, waren sie unverändert nachzuweisen. Und ganz dasselbe gilt von dem bei 228° schmelzenden Acetat aus Cellulose.

Aber auch die Annahme von Hamburger, durch Ätzkali entstünde Monnose, und die von ihm beschriebene Phenylhydrazinverbindung sei Monnosehydrazon, stieß auf Schwierigkeiten. Hamburger selber hatte bei den Analysen des Hydrazons erhebliche Differenzen zwischen den experimentell gefundenen und den theoretischen Zahlen beobachtet und ebenso Verschiedenheiten zwischen den Eigenschaften seines Hydrazons und dem der Monnose, diese aber auf nicht zu beseitigende Verunreinigungen durch Phenylglucosazon zurückgeführt.

[1] Rec. trav. chim., 473, 18 (1899).

Wir haben dasselbe beobachtet und außerdem noch, dass durch keine der Methoden, durch welche man aus Monnosehydrazon den Zucker leicht zurückgewinnen kann, eine Veränderung der Phenylhydrazinverbindung zu bewirken war.

Nachdem weiterhin durch quantitative Controle der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge festgestellt war, dass sie vollständig verläuft, der hiebei entstehende Stoff deshalb nicht eine theilweise noch acetylierte Glycose sein könne, wurde endlich der Schlüssel zur Lösung der Frage in der Beobachtung gefunden, dass die durch Verseifung mit Ätzkali entstehende Zuckerart, die nicht gährungsfähig ist, mit Mercaptan nicht reagiert und eine vom Phenylglucosazon zweifellos verschiedene Hydrazinverbindung gibt, mit verdünnter Schwefelsäure verseift, quantitativ in Glycose übergeht, wie Gährungsfähigkeit, Übergang in das Osazon etc. zeigte. Dadurch war unzweifelhaft festgestellt, dass das Acetat der Ester einer Polyose ist und die von Hamburger ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen nicht richtig sein können.

Nach den verschiedensten Methoden und von verschiedenen Beobachtern ausgeführte neue Bestimmungen gaben nun Zahlen, welche für das Octacetylderivat einer Biose sehr gut stimmten.

Für eine Biose, beziehlich für das Osazon einer solchen stimmten aber auch nicht nur unsere, sondern auch die von Hamburger ausgeführten Analysen, und somit war die Sache aufgeklärt.

Es hat keine Schwierigkeit bereitet, die Biose rein und krystallisiert zu erhalten und nach verschiedenen Richtungen zu charakterisieren. Bezüglich dieser Details sei auf den experimentellen Theil verwiesen und hier nur Folgendes hervorgehoben.

Die Biose ist bestimmt verschieden von der aus Stärke entstehenden Maltobiose und vermuthlich auch mit allen bisher näher beschriebenen Biosen nicht identisch. Um die Entstehung aus Cellulose anzudeuten, benennen wir sie Cellobiose. Die Unterschiede zwischen ihr und der Maltose zeigt folgende Tabelle:

	Maltose	Cellobiose
$[\alpha]_D$	$+142\cdot45$[1]	$+33\cdot7$
1 *g* reduciert Fehling'sche Lösung	$128\cdot5$	$153\cdot1$ cm^3
Osazon schmilzt bei	206°	198°
und löst sich in kochendem Wasser	1:75[2]	1:135 (annähernd).

Die Cellobiose geht, mit verdünnter Schwefelsäure invertiert, vollständig in Glycose über; sie schließt sich in dieser Beziehung daher an Maltose, Isomaltose und Trehalose an.

Die Cellobiose haben wir in Form ihres Acetates, wie erwähnt, aus Filtrierpapier dargestellt, welches, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, ein Gemenge von Leinen- und Baumwollfasern war.

Da die physikalische Beschaffenheit der Fasern für den Verlauf der Acetylierung von großem Einflusse ist, hat es Schwierigkeit verursacht, mit anderen Stoffen als Papier vergleichende Versuche vorzunehmen. Sie gelang schließlich mit Baumwolle, beziehlich Leinenfaser in Form von Ganzzeug, welches die Gratweiner Papierfabrik uns freundlichst überließ, und erhielten wir aus beiden das Cellobioseacetat, so dass sicher steht, dass die Cellobiose aus morphologisch verschiedenen Celluloseарten entsteht. Das wohlfeilste Rohmaterial ist übrigens gewöhnliches Filtrierpapier, mit dem auch am sichersten operiert werden kann.

Die Gewinnung der Cellobiose aus Cellulose hat pflanzenphysiologisch einiges Interesse.

Für die chemischen Beziehungen zwischen Stärke und der Fasercellulose ist der Umstand maßgebend, dass beide bei vollständiger Hydrolyse in Glucose übergehen. Sie sind daher beide Polyglycosen, welche, wie längst bekannt, ein viel höheres Moleculargewicht haben, als die übliche Rohformel $C_6H_{10}O_5$ ausdrückt. Allgemein wird der Cellulose ein größeres Moleculargewicht als der Stärke zugeschrieben, und demzufolge könnte die Cellulose als Stärke von größerer chemischer Verdichtung betrachtet werden. Der in der Pflanze so leicht vor sich

[1] Meißel, J. p. Ch., II, 25, 114 (1882).

[2] Meyer-Jacobsen, Lehrbuch.

gehende Übergang von Stärke in Cellulose wäre demnach ein Process, bei welchem die Stärke hydrolytisch in Zucker übergeht, der dann durch einen reversiblen Process unter Wasserabspaltung zunächst zur Stärke, dann aber über diese hinaus zur Cellulose condensiert wird. Diese Auffassung ist nicht mehr haltbar, da es jetzt feststeht, dass die Producte unvollständiger Hydrolyse aus Stärke mit solchen aus Cellulose von gleichem Moleculargewichte verschieden sind, aus Stärke die Maltobiose, aus Cellulose die Cellobiose entsteht.

Also schon das erste Glied in der verwickelten Kette von Condensationen, die von der Glycose zu Stärke oder Cellulose führt, ist ein anderes, und dadurch ist erwiesen, dass diese zwei Polysaccharide weit weniger gemeinsam haben, als bisher angenommen werden konnte.

Der Übergang von Stärke in Cellulose im pflanzlichen Organismus ist dadurch aber noch merkwürdiger geworden. Denn man muss annehmen, dass unter erkennbar nicht verschiedenen Bedingungen aus Stärke Maltose entsteht, diese weiter zu Glycose invertiert, diese dann aber nicht wieder in Maltose, sondern zu einer isomeren Biose condensiert wird.

Die Cellobiose sollte nach dieser Vorstellung in keimenden Pflanzen enthalten sein, in welchen die Stärke zur Celluloseproduction dient.

Wir haben größere Mengen (je 1 *kg*) Bohnen im Dunkeln keimen gelassen und in den ziemlich entwickelten Keimlingen auf Cellobiose gesucht. Die Versuche blieben erfolglos. Da ja die Cellobiose vermuthlich in dem Maße, als sie entsteht, weiter condensiert wird und deshalb nur sehr kleine Mengen in den Keimlingen vorhanden sein dürften, hat dieser Misserfolg keine wesentliche Bedeutung.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Acetates der Cellobiose.

Die Gewinnung des Acetates durch Behandlung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gelingt nur unter streng einzuhaltenden Bedingungen. Die Cellulose muss nicht nur sehr fein zertheilt, sondern oberflächlich schon

angegriffen sein, wie es beim Papier der Fall ist, und deshalb verwendet man mit Vortheil Filtrierpapier. Gewöhnliches weißes Filtrierpapier liefert nicht schlechtere Ausbeute wie Schleicher-Schüll'sches oder die von der genannten Firma bezogene Filtrierpapiermasse.

Ebenso müssen bestimmte Temperatur und Dauer der Acetylierung sehr genau eingehalten werden, sonst entstehen amorphe Körper oder es tritt Verkohlung ein. Und da die Temperatursteigerung von den in Reaction tretenden Massen und von der Größe der Gefäße abhängt, empfiehlt es sich, die angeführten Verhältnisse, die erst nach vielem Probieren ermittelt wurden, einzuhalten.

Filtrierpapier wird mit der Hand in ungefähr $^1/_2$ *cm*² große Streifen zertheilt. 7·5 *g* Papier werden in einem Erlenmayer-Kolben von 200 *g* Inhalt mit 20 *cm*³ Essigsäureanhydrid übergossen und gut durchgeschüttelt. In einem kleinen Erlenmayer-Kolben werden 4 *cm*³ concentrierter H_2SO_4 mit 7 *cm*³ Essigsäureanhydrid gemengt. Man wartet, bis die Mischung der beiden Flüssigkeiten sich auf 70° abgekühlt hat, und gießt sie sodann auf einmal auf das Papier. Es tritt freiwillige Erwärmung auf 110 bis 120° ein. Man schüttelt kräftig um; in einigen Minuten löst sich das Papier und die Lösung, welche gleich anfangs gelb geworden, nimmt allmählich eine röthlichbraune Färbung an. Man gießt sodann in einen Kolben mit circa 500 bis 700 *cm*³ Wasser, worauf das Acetylproduct sofort ausfällt, und zwar in der Regel als körnige, röthlichgelbe, seltener als gelblichweiße amorphe Masse. Sie wird über Leinwand abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und scharf gepresst. Das Filtrat hat einen röthlichen Stich. Aus starkem (95%) Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert, erhält man das Acetat in schönen weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt anfänglich zwischen 210 und 220° liegt, beim Umkrystallisieren langsam steigt und nach sechsmaligem Umkrystallisieren constant bei 227 bis 228° stehen bleibt. Essigäther löst etwas leichter wie Alkohol, das Umkrystallisieren muss aber zur völligen Reinigung ebenso oft wie mit Alkohol vorgenommen werden. Die Ausbeute beträgt aus 7·5 *g* Papier circa 2 *g* reines Product. Das Acetat ist leicht löslich in heißem Alkohol.

Essigäther, Chloroform, Benzol, schwerer in heißem Äther, so gut wie nicht in Wasser.

Darstellung des Acetates aus Baumwolle und Leinen.

Um festzustellen, ob das Acetat auch aus reiner Baumwolle allein, sowie auch aus reinen Leinenfasern, also auch aus morphologisch verschiedenen Celluloseарten darstellbar ist, haben wir zunächst Bruns'sche Watte verwendet, aber ohne Resultat. Da die Watte sehr voluminös ist, wird sie von der oben vorgeschriebenen Menge Essigsäureanhydrid nicht ganz befeuchtet, und auch bei größeren Mengen ist das Umschütteln beim Eingießen des Schwefelsäure- und Essigsäureanhydrid-Gemenges so schwierig, dass stets gelinde Verkohlung eintrat. Auch mit reinem Leinenzwirn kamen wir zu keinem positiven Resultate. Der Zwirn wurde zu diesem Zwecke fein zerschnitten, in kochendem Wasser mit der Turbine fein zertheilt, abgesaugt und bei gelinder Wärme getrocknet. Bei der Acetylierung traten die bei der Watte erwähnten Schwierigkeiten nicht ein, stets wurde jedoch ein amorpher Körper erhalten. Wahrscheinlich ist die Festigkeit von ungebrauchten Fasern schuld, dass die Acetylierung nicht genügend durchgreift. Auch Ganzzeug der Gratweiner Papierfabrik reagierte anfänglich schlecht. Es war beim Trocknen zu ziemlich harten Massen eingeschrumpft, die theils träge in Reaction traten, theils verkohlten. Deshalb wurde das Ganzzeug in kochendem Wasser mit der Rotationsmaschine gerührt, bis die Fasern fein zertheilt waren, dann schwach abgesaugt, gut mit Alkohol und sodann mit Äther vom Wasser befreit und in dünner Schicht an der Luft getrocknet. Mit den auf diese Weise fein zertheilten Fasern gelang die Acetylierung. Sowohl aus reiner Baumwolle, als auch reinem Leinen wurde derselbe Körper wie aus Filtrierpapier erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther zeigte er den Schmelzpunkt 227 bis 228° und bestand aus feinen Nadeln von demselben Habitus, ist also identisch mit dem aus Filtrierpapier dargestellten, und damit ist erwiesen, dass Baumwolle- und Leinencellulose sich bei der energischen Acetylierung gleich verhalten.

Präparativ bietet Ganzzeug aber keinen Vortheil, die Ausbeute ist eher schlechter wie besser als bei Filtrierpapier, von welchem auch ganz ordinäre Sorten verwendet werden können.

Das Acetat ist schon von Hamburger analysiert worden. Seine Zahlen stimmen ebenso gut für das Pentacetat einer Monnose, wie für das Octacetat einer Biose, und dasselbe gilt von unserer Analyse.

1. 0·1845 *g*, bei 103° getrocknet, gaben 0·3350 *g* CO_2 und 0·0970 *g* H_2O
2. 0·2240 *g*, bei 103° getrocknet, gaben 0·4063 *g* CO_2 und 0·1094 *g* H_2O
3. 0·2042 *g*, bei 103° getrocknet, gaben 0·3706 *g* CO_2 und 0·1032 *g* H_2O

In 100 Theilen:

	Gefunden			Acetylmonnose	Acetylbiose
	1.	2.	3.		
C	49·52	49·47	49·49	49·23	49·55
H	5·84	5·43	5·61	5·64	5·60

Die Moleculargewichtsbestimmungen gaben Hamburger folgende Moleculargewichte:

Kryoskopisch mit Eisessig........ $M = 296$
Ebullioskopisch mit Essigäther..... $M = 420$
Ebullioskopisch mit Benzol........ $M = 309$.

Eine Pentacetylglycose hat 390, die Octacetylbiose 678 als Moleculargewicht. Die von uns ausgeführten Bestimmungen nähern sich durchwegs dem zweiten Werte.

Kryoskopisch.

I. Lösungsmittel Phenol. Constante 72.

Lösungsmittel	Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Moleculargewicht
20·146 *g*	0·117	0·08	523
	0·3415	0·22	554
	0·6300	0·40	563

Mittleres Moleculargewicht = 546.

II. Lösungsmittel Eisessig. Constante 39.

Lösungsmittel	Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Moleculargewicht
22·57 *g*	0·054	0·016	583
	0·1365	0·042	562

Mittleres Moleculargewicht = 572.

Ebullioskopisch.

I. Lösungsmittel Essigäther. Constante 26·8.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Moleculargewicht
20·3 *g*	0·1745	0·036	640
	0·4485	0·080	740
	0·7258	0·155	618

Mittleres Moleculargewicht = 666.

II. Lösungsmittel Chloroform. Constante 36·6.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Moleculargewicht
41·3 *g*	0·153	0·018	753
	0·3555	0·047	670
	0·6190	0·092	594
	0·9000	0·137	582
	1·1600	0·182	591

Mittleres Moleculargewicht = 640.

III. Lösungsmittel Benzol. Constante 26·1.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Moleculargewicht
22·5 *g*	0·0825	0·018	531
	0·2745	0·040	796

Als Mittel = 663.

Wir bekommen also folgende Moleculargewichte:

Kryoskopisch: Mit Phenol im Mittel ....546.
Mit Eisessig im Mittel......572.
Ebullioskopisch: Mit Benzol im Mittel .....663.
Mit Chloroform im Mittel .640.
Mit Essigäther im Mittel ..666.

Damit diese Bestimmungen auch von unbeeinflusster Seite durchgeführt werden, haben zwei Herren im hiesigen Laboratorium die Moleculargewichtsbestimmungen wiederholt. Herr Kaas fand ebullioskopisch mit Chloroform im Mittel 636. Herr F. Schmutz fand ebullioskopisch mit Essigäther im Mittel 600. Somit wäre festgestellt, dass das Acetat ein Octacetylester einer Biose ist. Auf rein chemischem Wege findet das durch Versuche Bestätigung, die zu einer Zeit angestellt

wurden, als das Acetat nothgedrungen als Pentacetylester einer Monnose aufzufassen war, und deren Zweck in erster Linie war, die bestehenden Widersprüche zu lösen. Sie haben auch sonst Interesse, und werden sie deshalb mitgetheilt.

Versuch der Umlagerung des Bioseacetates, sowie der Glycoseacetate.

In dem Stadium der Untersuchung, in welchem es, wie erwähnt, möglich schien, es läge ein bis dahin unbekanntes Pentacetat der Glycose vor, haben wir versucht, durch Erhitzen in Eisessiglösung es in eines der bekannten Glycoseacetate zu verwandeln, beziehlich aus einem dieser zu erhalten.

1 *g* des bei 228° schmelzenden Acetates (Cellobioseester) wurde mit 5 *g* Eisessig in einem geschlossenen Rohre durch 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die Lösung war schwach gelblich und schied, mit Wasser versetzt, Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 227° schmolzen und in den bekannten Nadeln krystallisierten. Bei einem zweiten Versuche wurde auf 180° erhitzt: es trat bereits theilweise Verkohlung ein; die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich aber wieder als unverändertes Acetat. Beim Erhitzen auf 200° trat vollständige Verkohlung ein, und es konnte aus der dunklen Lösung nichts Fassbares gewonnen werden. Das Acetat erleidet also beim Erhitzen mit Eisessig vor der völligen Zersetzung eine Umlagerung überhaupt nicht. Es wurden auch die Glucosepentacetate in derselben Richtung untersucht. Das vom Schmelzpunkte 112°, mit der fünffachen Menge von Eisessig im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf 150° erhitzt, war bereits theilweise zersetzt, aber nach dem Fällen mit Wasser noch unverändert nachweisbar. Beim Erhitzen bis 170° trat Verkohlung ein. Auch das Glucoseacetat vom Schmelzpunkte 130° bleibt, mit Eisessig bis 170° erhitzt, unverändert und verkohlt bei 185°.

Es ist bemerkenswert, dass die α-Modification bei so hoher Temperatur in die γ-Modification nicht überzuführen ist, während sie bei viel niedrigerer Umlagerung erleidet, wenn etwas Chlorzink beigemischt ist.

Verseifung des Acetates.[1]

Wird das feingepulverte Acetat mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge übergossen, so geht es unter Erwärmung rasch in Lösung, und es scheidet sich gleichzeitig ein körniges Pulver aus, das, mit Alkohol gewaschen, eine amorphe, stark alkalisch reagierende und an der Luft zerfließliche Masse vorstellt.

In wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert, von geringen Resten unverseiften Acetates abtitriert, sodann mit je 3 Molecülen Phenylhydrazin und Eisessig im Wasserbade erwärmt, bleibt der Sirup zunächst klar, scheidet aber, mit Wasser verdünnt, mikroskopische gelbe Krystalle ab, die, wiederholt aus 50procentigem Alkohol krystallisiert, constant bei 198° schmelzen und lange weiche Nadeln sind. Sie lösen sich in der Hitze in Wasser im ungefähren Verhältnisse 1:135, in heißem Alkohol 1:10, in heißem 50procentigen Weingeist 1:15, und sind schon dadurch vom Glycosazon verschieden, das, wie wir feststellen, von kochendem Alkohol 200 Theile braucht.

Ein anderer Theil des mit Essigsäure neutralisierten Verseifungsproductes wurde mit Hefe angesetzt, wobei Gährung nicht eintrat. Aus einem weiteren Theile versuchten wir, ein Äthylmercaptol zu erhalten; aber sowohl nach der von E. Fischer für das Glycoseäthylmercaptol angegebenen Vorschrift, wie auch durch verschiedenfach abgeänderte Versuche gelang es nicht, eine krystallisierende Verbindung zu erhalten.

Die im Vacuum getrocknete Phenylhydrazinverbindung verliert bei 105° nicht mehr an Gewicht.

1. 0·1552 *g* gaben 0·3178 *g* CO_2 und 0·0777 *g* H_2O.
2. 0·1141 *g* gaben 0·2316 *g* CO_2 und 0·0627 *g* H_2O.
3. 0·1135 *g* gaben 0·2308 *g* CO_2 und 0·0640 *g* H_2O.
4. 0·0897 *g* gaben 9 cm^3 N bei 738 *mm* und $t = 22$.
5. 0·1696 *g* gaben 16·2 cm^3 N bei 740·5 *mm* und $t = 17$.

[1] Zum Theil nach Versuchen von H. Hamburger.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	1.	2.	3.	4.	5.
C	55·84	55·35	55·35	—	—
H	5·56	6·10	6·00	—	—
N	—	—	—	11·08	10·79

Die Zahlen fallen zwischen jene, die sich für ein Hydrazon, beziehlich das Osazon einer Monnose berechnen und stimmen recht gut für das Osazon einer Biose.

	Monnose-		
	Hydrazon	Osazon	Bioseosazon
C	53·3	60·3	55·4
H	6·7	6·1	6·1
N	10·4	15·6	10·7

Die analytischen Daten ließen demnach verschiedene Möglichkeiten offen, zu den schon ersichtlichen auch noch die, dass die Verseifung mit Ätzkali unvollständig ist und ein Osazon einer theilweise acetylierten Monnose vorliegt.

Einwirkung von Benz- und Formaldehyd auf die Phenylhydrazinverbindung.

Nach A. Herzfeldt[1] werden aus Hydrazonen die Zucker durch Benzaldehyd freigemacht. 1·2 *g* Phenylhydrazinverbindung wurden mit 15 cm^3 Alkohol und 2 cm^3 frisch destilliertem Benzaldehyd 2 Stunden am Wasserbade erwärmt. Als hierauf mit Wasser vermischt und Äther zugefügt wurde, schieden sich gelbe Krystalle ab, und weitere Mengen krystallisierten nach dem Einengen des Filtrates ab. Sie sind unverändertes Ausgangsmaterial, das zum größten Theile so wiedergewonnen wurde.

Ebenfalls negativ verlief ein Versuch mit Formaldehyd nach O. Ruff.[2] Auch hier war das Ausgangsmaterial unverändert nachweisbar.

[1] Berl. Ber., 28, 442 (1895).

[2] Ebenda, 32, 3236 (1899).

Angenommen, das Acetat wäre das der Glucose und diese bei der Verseifung erst in Monnose übergeführt worden, so müsste diese Umlagerung ganz oder doch theilweise zurücktreten, wenn bei der Verseifung ein Überschuss von Alkali vermieden wird.

Verseifung mit der theoretischen Menge von Kalilauge.

Das mit concentriertem Alkohol befeuchtete Acetat wurde mit der theoretischen Menge Kaliumhydroxyd, gelöst in concentriertem Alkohol, ganz allmählich vermischt, so dass Erwärmung kaum eintrat. Wie so oft bei kalischen Verseifungen, machte sich deutlich der Geruch nach Essigäther bemerkbar. Die Erscheinungen sind ganz dieselben wie bei überschüssigem Ätzkali, und es entsteht ganz dieselbe Phenylhydrazinverbindung, deren Analyse weiter vorn unter 3 und 4 schon mitgetheilt ist.

Da auch bei Vermeidung eines Überschusses von Ätzkali die Reaction nicht anders verläuft als mit einem Überschusse, ist es wenig wahrscheinlich, dass Monnose secundär durch Einwirkung von Alkali aus primär gebildeter Glycose besteht.

Der weiter unten beschriebene Verlauf der alkalischen Verseifung der bekannten Glycoseacetate bestätigt dieses.

Um festzustellen, ob die Verseifung vollständig ist, wurden gewogene Mengen mit titrierter Kalilauge verseift und nach dem Stehen über Nacht mit Essigsäure zurücktitriert.

3 *g*, mit 6 *g* Alkohol befeuchtet, wurden mit 14 cm^3 einer 3·62normalen Lösung von Ätzkali in 50procentigem Alkohol übergossen. Es wurde mit einem Gemische von Äther-Alkohol wiederholt durchgeschüttelt und sowohl die abgegossenen Waschflüssigkeiten, als auch das in Äther-Alkohol unlösliche Öl mit einer 3·94normalen Essigsäure zurücktitriert. Die erste brauchte 1·2, das letztere 2·4 cm^3. Zur Verseifung waren also 10·7 cm^3 Kalilauge verbraucht, theoretisch für Pentacetylglucose 10·6, für Octacetylbiose 9·77 cm^3.

Die Verseifung ist also sicher vollständig; trotzdem gab das mit Essigsäure neutralisierte Öl nun wieder dieselbe schon beschriebene Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzpunkte

198° und von derselben Zusammensetzung, so dass auch dieser Einwand ausgeschlossen ist.

0·1185 *g* gaben 0·243 *g* CO_2 und 0·060 *g* H_2O.
0·1285 *g* gaben 13 *cm*³ N bei 740·5 *mm* und $t = 21$.
Gefunden C = 55·50, H = 5·60, N = 11·20.

Verseifung der Glucoseacetate vom Schmelzpunkte 112 und 130°.

Beide wurden mit etwas überschüssiger alkoholischer Kalilauge in derselben Weise verseift, wie es für das Acetat aus Cellulose beschrieben wurde. Titrimetrisch zeigte sich vollkommene Verseifung. In beiden Fällen erwies sich das abgeschiedene, mit Äther und Alkohol gewaschene Öl als gährungsfähig und gab das von E. Fischer beschriebene Glycoseäthylmercaptol vom Schmelzpunkte 127.

Als die Öle in der von Lobry de Bruyn und v. Eckenstein[1] beschriebenen Weise auf Monnose geprüft wurden, fiel kein Monnosehydrazon aus, nach weiterem Zusatze von Phenylhydrazon, sowie Essigsäure und Erwärmen aber reichlich die charakteristischen Krystalle des Glucosazons, welche, umkrystallisiert, bei 205° schmelzen.

Das aus dem bei 130° schmelzenden α-Acetat erhaltene Glucosazon wurde überdies analysiert:

0·1585 *g* vacuumtrocken gaben 0·3496 *g* CO_2 und 0·0902 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	60·15	60·33
H	6·32	6·15

Unter diesen Umständen bildet sich also Monnose aus beiden Acetaten nicht, und es ist dies ein weiterer Umstand, der gegen eine Umlagerung beim alkalischen Verseifen des Celluloseacetates spricht.

Der bei 130° schmelzende α-Glucoseessigsäureester ist unseres Wissens bisher nicht verseift worden. Da es, wenn auch nicht wahrscheinlich, doch auch nicht unmöglich war

[1] Rec. trav. chim., 14, 204 (1895).

dass er sich hiebei anders verhält wie der β-Ester, wurde der Versuch ausgeführt.

5 *g* Acetat, mit 500 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gekocht, waren schon zu Beginn des Siedens gelöst und wurden nach fünf Stunden mit $^1/_5$ $Ba(OH)_2$-Lösung genau ausgefällt, filtriert und zum Sirup gedampft. Dieser vergohr mit Hefe stark, gab mit Äthylmercaptan das bei 127° schmelzende Äthylmercaptol und mit Phenylhydrazin Glucosazon.

Verseifung des bei 228° schmelzenden Acetates aus Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure.

Sie ist von Franchimont schon ausgeführt, von uns aber wiederholt worden, um die näheren Umstände kennen zu lernen.

5 *g* Acetat, mit 500 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gekocht, lösen sich erst nach zwölfstündigem Kochen völlig auf, demnach viel schwieriger als die Glycoseacetate. Es wurde wieder mit Baryt genau ausgefällt, im Vacuum größtentheils abdestilliert und dann in einer Schale bei gelinder Wärme zum Sirup gedampft.

Ein Theil desselben, mit Wasser verdünnt, vergohr jetzt ebenso rasch, wie eine gleich concentrierte Lösung von Traubenzucker. Eine andere gab reichliche Mengen von Äthylmercaptol, welches bei wiederholtem Umkrystallisieren constant bei 127° schmolz. Schließlich gab der Sirup nicht mehr das bei 198° schmelzende und relativ leicht lösliche Osazon, sondern Phenylglucosazon vom Schmelzpunkte 205°.

Verseifung mit Kalilauge und sodann mit Schwefelsäure.

Das Acetat wurde mit concentrierter alkoholischer Kalilauge verseift und die körnig-pulverige Abscheidung in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelöst (5 *g* Verseifungsproduct auf 500 cm^3) und am Rückflusskühler erhitzt. Nach drei Stunden wurde mit Ätzbaryt genau ausgefällt und bei gelinder Wärme zum Sirup gedampft. Dieser zeigte wieder keine Gährung, gab keine Abscheidung von Glucosemercaptid und mit Phenylhydrazin kein Glucosazon, sondern die bei 198° schmelzende Verbindung. Bei einem zweiten Versuche wurde nach dem Verseifen mit

Kalilauge zwölf Stunden mit H_2SO_4 erhitzt und sonst wie beim ersten verfahren. Der jetzt erhaltene Sirup zeigte mit Hefe starke Gährung und bildete mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein Osazon vom Schmelzpunkte 205°, das sich nach der Löslichkeit und nach der Analyse als Glucosazon erwies.

0·1183 *g* Substanz gaben 0·2615 *g* CO_2 und 0·0664 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	60·29	60·33
H	6·23	6·15

Glucose oder ein ihr sehr ähnlicher Zucker entsteht deshalb erst durch Inversion des mit Ätzkali erhaltenen Verseifungsproductes, und dieses ist deshalb sicher ein Polysaccharat, und zwar nach den Ergebnissen der früher schon mitgetheilten Moleculargewichtsbestimmungen vermuthlich ein Disaccharid. Es schien nun lohnenswert, bei diesem Krystallisationsversuche anzustellen. Sie gelangen überraschend leicht.

Darstellung der krystallisierten Cellobiose.

Die anfänglichen Versuche wurden ausschließlich mit dem bleibend bei 228° schmelzenden Acetate ausgeführt. Es hat sich erfreulicherweise gezeigt, dass auch etwas niedriger schmelzende Fractionen, ohne merklich schlechtere Ausbeuten zu liefern, verwendet werden können.

Da beim Verseifen Erwärmung eintritt und bei stärkerer Temperaturzunahme die Verfärbung stärker ist, haben wir stets nur kleine Mengen in Anwendung genommen, es wird aber voraussichtlich auch mehr Substanz auf einmal verarbeitet werden können. Je 5 *g* Acetat werden mit Alkohol angefeuchtet und in kleinen Antheilen je 25 cm^3 einer 15 procentigen Lösung von Ätzkali in concentriertem Alkohol zugefügt. Es tritt bald Erwärmung und Essigäthergeruch auf. Das Acetat geht in ein schweres, körniges Pulver über. Nach zwei Stunden wird dieses Pulver rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol nochmals gewaschen. Hierauf löst man es in möglichst wenig Wasser,

neutralisiert genau mit Essigsäure, filtriert von kleinen Resten unveränderten Acetates und dampft am Wasserbade zu einem dünnen Sirup ein. Dieser nahezu farblose Sirup wird mit gleichen Theilen absoluten Alkohols und hierauf mit Äther bis zur Trübung versetzt. Nach mehreren Stunden setzt sich ein krystallinischer Bodensatz ab. Dieser wird umkrystallisiert, indem man ihn in Wasser heiß löst, die Lösung eventuell filtriert, wiederum zu einem dünnen Sirup eindampft und mit absolutem Alkohol bis zur Trübung versetzt. Einimpfen befördert selbstverständlich auch hier die Krystallisation. Die dreimal umkrystallisierte Cellobiose bildet ein schneeweißes feines Pulver, das in absolutem Alkohol und Äther fast nicht, in heißem Wasser im Verhältnisse 2 : 3, in kaltem Wasser im Verhältnisse 1 : 8 löslich ist. Im Vacuum getrocknet, verliert es bei 100° noch $^1/_4$ Molecül Krystallwasser. Bei 180° wird es gelblich, dann immer dunkler, bei circa 225° zersetzt es sich unter Aufschäumen und Verkohlung. Unter dem Mikroskope erscheint es deutlich krystallisiert, und zwar in Form unregelmäßiger Prismen oder Tafeln. Messbare Krystalle wurden bis jetzt nicht erhalten. Der Geschmack der Cellobiose ist nicht charakteristisch, höchstens der Nachgeschmack kann süßlich genannt werden.

I. 0·1917 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·2942 *g* CO_2 und 0·1123 *g* H_2O.
II. 0·2063 *g*, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 0·3175 *g* CO_2 und 0·2208 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden I	Gefunden II
C	42·10	41·86	41·97
H	6·43	6·50	6·50

Bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum oder bei gewöhnlichem Drucke bei 80° getrocknete Substanz gab für C um 0·5 bis 0·7% zu niedrige Zahlen. Darnach würde der im Vacuum getrocknete Zucker noch $^1/_4$ Molecül Wasser enthalten.

I. 0·2055 *g*, bei 80° getrocknet, gaben 0·3117 *g* CO_2 und 0·1210 *g* H_2O.
II. 0·1835 *g* vacuumtrocken, gaben 0·2758 *g* CO_2 und 0·1080 *g* H_2O.
III. 0·1555 *g* vacuumtrocken gaben 0·2352 *g* CO_2 und 0·0910 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}+{}^1/_4\,aq$	Gefunden I	II	III
C	41·55	41·36	41·18	41·28
H	6·55	6·53	6·53	6·50

I. 0·1917 *g* vacuumtrocken verloren bei 100° 0·0035 *g*.
II. 0·5000 *g* vacuumtrocken verloren bei 100° 0·0072 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	II
$^1/_4$ Mol. H_2O..	1·38	1·82	1·44

Gährungsversuch mit Cellobiose.

Mit einer frischen, gut ausgewaschenen Bierhefe wurde die Gährung an einer fünfprocentigen Cellobioselösung versucht. Zur Controle wurde ein Versuch mit einer fünfprocentigen Maltoselösung ausgeführt. Die gleich großen Apparate standen in Wasser von 30°. Während nun bei der Maltoselösung bald CO_2-Blasen aufstiegen und innerhalb fünf Stunden 6 *cm*³ CO_2 sich angesammelt hatten, war bei der Cellobiose während derselben Zeit und auch später keine Gasbildung bemerkbar.

Cellobiose ist also mit Bierhefe nicht gährungsfähig.

Reductionsvermögen der Cellobiose mit Fehling'scher Lösung.

Von einer einprocentigen Lösung der wasserfreien Biose sind für 50 *cm*³ Fehling'scher Lösung 32·7 *cm*³ nöthig, damit das Filtrat kein Kupfer enthält, während bei 32·6 *cm*³ Zuckerlösung im Filtrate noch Spuren Kupfers nachzuweisen sind. Im Mittel werden also 50 *cm*³ Fehling'scher Lösung von 32·65 *cm*³ einer einprocentigen Cellobioselösung, d. i. von 0·3265 *g* Cellobiose, reduciert. Demnach reduciert 1 *g* wasserfreie Cellobiose 153·13 *cm*³ Fehling'scher Flüssigkeit. Die Cellobiose reduciert also etwas stärker als Maltose, bei welcher 1 *g* in einprocentiger Lösung 128·5 *cm*³ Fehling'scher Lösung reduciert.

Drehungsvermögen der Cellobiose.

Die Lösung, welche zur Bestimmung verwendet wurde, enthielt 9·4766 % wasserfreier Cellobiose. Da die Lösung nicht

sofort eingetreten war, kurze Zeit geschüttelt und zur Beseitigung einiger Papierfasern abfiltriert werden musste, konnte erst zehn Minuten nach Beginn der Lösung die erste Ablesung gemacht werden. Die Drehung war nach rechts, es zeigte sich schon nach zehn Minuten, dass sie zunimmt, und erst nach 15 Stunden war die Drehungszunahme beendet. Die Cellobiose zeigt also deutlich Birotation.

10 Minuten nach der Lösung war............	$\alpha = +2\cdot58$
20 » » » » »	$\alpha = +2\cdot62$
45 » » » » »	$\alpha = +2\cdot75$
1 Stunde 45 Minuten nach der Lösung war...	$\alpha = +2\cdot95$
2 Stunden 55 Minuten » » » » ...	$\alpha = +3\cdot15$
4 » 25 » » » » » ...	$\alpha = +3\cdot25$
5 » 25 » » » » » ...	$\alpha = +3\cdot28$
14 » » » » » ...	$\alpha = +3$ 33
15 » » » » » ...	$\alpha = +3\cdot33$

Nach circa 15 Stunden war also die Drehungszunahme beendet.

Bei 20° Temperatur, $p = 9\cdot4766$ und sp. G. $\frac{20}{4} = 1\cdot0387$ war somit 10 Minuten von Beginn der Lösung $[\alpha]_D$ gleich $+26\cdot1°$ und nach 15 Stunden constant $+33\cdot70$.

Zur Controle wurde die Lösung der Cellobiose auf die Hälfte verdünnt. Die Drehung war die Hälfte der vorigen.

Inversion der Cellobiose mit Schwefelsäure.

Es wurde eine fünfprocentige Bioselösung mit einer fünfprocentigen Schwefelsäurelösung invertiert. Bei der Trockenprobe bei 100° verloren 0·5 *g* Biose 0·0072 *g* Wasser. 5 *g* wasserfreie Cellobiose entsprechen daher 5·06 *g* der wasserhältigen. Diese Menge wurde in 50 cm^3 Wasser heiß gelöst, sodann sofort abgekühlt und mit 50 cm^3 einer zehnprocentigen H_2SO_4 versetzt und gewogen; das Gewicht der Mischung war 107·9 *g*. 5 *g* wasserfreie Cellobiose waren nach dem Ergebnisse der Wägung daher in 102·9 *g* Flüssigkeit gelöst. Das specifische Gewicht der Lösung betrug $d = 1\cdot0484$. Die Operation der Lösung und Wägung betrug circa 20 Minuten. Jetzt wurde sofort die Drehung bestimmt, der Drehungswinkel α war

$+1\cdot66$. Bei 18° und specifischem Gewicht $= 1\cdot0484$ war daher $[\alpha]_D = +34\cdot12°$.

Die Lösung wurde nun in einem Kölbchen mit Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt und zeitweise eine Probe der Drehung gemacht, um so das Ende der Inversion zu erfahren. Die Drehung nahm nun in folgender Weise ab:

Bei Beginn der Inversion	$\alpha = +1\cdot66°$
2 Stunden nach Beginn der Inversion	$\alpha = +2\cdot31$
4 » » » » »	$\alpha = +2\cdot50$
6 » » » » »	$\alpha = +2\cdot59$
7 » » » » »	$\alpha = +2\cdot61$
9 » » » » »	$\alpha = +2\cdot61$

Nach 7 Stunden war also die Inversion beendet.

Das specifische Gewicht dieser invertierten Lösung betrug $d = 1\cdot0498$, $[\alpha]_D$ ist daher nach der Inversion gleich $+53\cdot63°$. Dieser Wert stimmt ganz gut auf Glucose, für welche in fünfprocentiger Lösung $[\alpha]_D$ mit $52\cdot6$ angegeben ist. Schon früher wurde nachgewiesen, dass die Cellobiose bei der Inversion Glucose liefert; durch diesen Versuch ist festgestellt, dass die Cellobiose bei der Inversion nur Glucose liefert. Bestätigt wurde dies durch den nächsten Versuch, der zeigte, dass die Inversionsflüssigkeit gegen Fehling'sche Lösung dasselbe Reductionsvermögen wie die Glucose zeigt.

Reductionsvermögen der invertierten Cellobiose.

Um das Reductionsvermögen der Inversionsflüssigkeit zu bestimmen, musste die bei dem vorigen Versuche gebrauchte Lösung zu einer einprocentigen verdünnt werden. Ursprünglich wurden $5\,g$ wasserfreie Biose in $102\cdot9\,g$ Flüssigkeit gelöst, das Gewicht der Lösung betrug also $107\cdot9\,g$ vom specifischen Gewichte $1\cdot048$. Nach der Inversion war das specifische Gewicht $= 1\cdot049$. Es waren also $5\,g$ Cellobiose $= 5\cdot26$ Glucose (nach Inversion) gelöst in $102\cdot8$ Volumina. In 1 Volumen war $0\cdot0513$ Glucose, es war die Lösung daher $5\cdot13\%$. Um eine einprocentige Lösung zu erhalten, musste man daher $100\,cm^3$ der Lösung auf $513\,cm^3$ verdünnen.

Mit dieser Lösung wurden die Versuche mit Fehling'scher Lösung angestellt. Für $50\,cm^3$ Fehling'scher Lösung und $24\cdot10\,cm^3$ Inversionsflüssigkeit waren im Filtrate noch Spuren Kupfer nachzuweisen, nicht aber, als in einem anderen Versuche mit $24\cdot20\,cm^3$ gekocht wurde. Im Mittel kommen daher auf $50\,cm^3$ Fehling'scher Lösung $24\cdot15\,cm^3$ der Inversions-

flüssigkeit. Bei Glucose (1°/$_0$) werden 50 *cm*^{3} Fehling'scher Lösung von 23·76 *cm*^{3} der Zuckerlösung reduciert.

Die invertierte Cellobiose hat also nahezu dasselbe Reductionsvermögen wie Glucose. Dadurch bestätigt sich, dass die Cellobiose bei der Inversion 2 Molecüle Glucose liefert.

Zur weiteren Charakterisierung der Cellobiose haben wir einige Derivate dargestellt.

Hydrazon der Cellobiose.

Als entsprechend der Vorschrift von E. Fischer 2 *g* Cellobiose in 3 *g* Wasser heiß gelöst, rasch gekühlt und mit 2 Theilen Phenylhydrazin versetzt wurden, hatten sich in einigen Tagen mikroskopische Nadeln abgeschieden, deren Menge sich durch weitere 3 Tage noch vermehrte. Sie enthielten keinen Stickstoff und zeigten umkrystallisiert den Schmelzpunkt der Cellobiose und dann auch wieder die gewöhnliche Krystallform derselben. Auch das Filtrat dieser Krystallisation schied auf Zusatz von Alkohol und Äther nur unveränderte Cellobiose ab. Besseren Erfolg hatte das Verfahren, welches Skraup[1] bei der Darstellung des Glycosehydrazons angewendet hat. 2 *g* Cellobiose wurden in 2 *g* Alkohol suspendiert und mit 2 *g* Phenylhydrazin auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde bemerkte man, dass die Cellobiose langsam in Lösung geht, nach 3 Stunden war alles gelöst. Absoluter Äther schied einen Sirup ab, der, in absolutem Alkohol wieder gelöst, beim Erkalten oder bei neuerlichem Zufügen von Äther immer wiederum ölige Abscheidungen gab.

Der Sirup wurde nach oftmaligem Durchkneten mit Äther im Vacuum über Kalk zur Trockene gebracht, wobei er erhärtete und dann gepulvert werden konnte. Das hellgelbe Pulver ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bei 90°.

0·2035 *g* Substanz, vacuumtrocken, gaben 13·0 *cm*^{3} Stickstoff bei $t = 26°$ und 732 *mm*.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{10}(N_2HC_6H_5)$	Gefunden
6·48	6·88

[1] Monatshefte für Chemie, 10, 409 (1889).

Osazon der Cellobiose.

Das Osazon, dargestellt aus der nicht weiter gereinigten Biose, ist schon früher besprochen worden. Zur Controle wurde es aus krystallisierter Cellobiose dargestellt. 1 Theil Biose wurde in 2 Theilen Wasser gelöst, mit 3 Theilen Phenylhydrazin und 2 Theilen Eisessig versetzt und am Wasserbade eine Stunde erhitzt. Versetzt man hernach diesen Sirup mit Wasser, so fällt das Osazon in schönen gelben Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol bleibt der Schmelzpunkt constant bei 198°. Es zeigt auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das schon erwähnte.

0·1385 *g* Substanz gaben 13·50 cm^3 N bei 738 *mm* und $t = 21°$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
O	10·69	10·84

Acetonitrocellobiose.

W. Königs und Eduard Knorr[1] gelang es, aus dem Glucosepentacetat die Acetonitroglucose darzustellen. Entsprechend ihren Angaben, wurden 2 *g* Acetat in 10 cm^3 trockenem Chloroform gelöst, gut mit Eis gekühlt und zu dieser Lösung eine eiskalte Lösung von 20 cm^3 rother rauchender Salpetersäure in 30 cm^3 Chloroform hinzugegeben. Nach einer halben Stunde wurde das Gemisch in einem Schütteltrichter auf Eis gegossen und die Chloroformlösung abgehoben, hierauf mit kalter überschüssiger Sodalösung und dann mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Chloroforms schied sich aber nicht der gesuchte Nitrokörper, sondern das unveränderte Acetat ab. Es zeigte keine Stickstoffreaction und hatte den Schmelzpunkt 228°. Der Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt.

Kurze Zeit nach dem Vermischen trat Erwärmung und Entwickelung rother Dämpfe ein, so dass mit Leitungswasser gekühlt werden musste. Nach einstündigem Stehen der Lösung

[1] Berl. Ber., 34, 974 (1901).

wurde mit derselben wie früher verfahren. Beim Verdampfen des Chloroforms schied sich aber auch diesmal das unveränderte Acetat ab.

Acetochlorcellobiose.

Im hiesigen Laboratorium gelang es Herrn Bodart, den Acetochlormilchzucker herzustellen, indem er in eine Suspension von trockenem Milchzucker in stark gekühltem Essigsäureanhydrid Salzsäuregas eingeleitet hat. Derselbe Versuch wurde mit dem Acetat der Cellobiose angestellt, und es gelang, eine Acetochlorcellobiose herzustellen. In einem Einschlussrohre werden 10 *g* trockenes Acetat mit 80 cm^3 Essigsäureanhydrid gemengt und durch diesen mit Kältemischung gekühlten Brei wird trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Es tritt nun allmähliche Lösung des Acetates ein, und nach erfolgter Sättigung mit Salzsäuregas (circa nach einer Stunde) war alles Acetat gelöst. Das Rohr wurde zugeschmolzen und blieb mehrere Tage geschlossen. Hierauf wurde unter Eiskühlung geöffnet und mit einem trockenen Luftstrome das Salzsäuregas vertrieben. Die Lösung wurde im Vacuum abdestilliert, der sirupartige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse. Diese Masse wurde in Benzol heiß gelöst und mit Ligroin gefällt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt constant.

Die Acetochlorcellobiose bildet ein schönes weißes Pulver, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nadeln; sie schmilzt unscharf bei 178°. In heißem Benzol ist sie sehr leicht, in heißem Alkohol, Essigäther leicht, in heißem Äther schwerer löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

0·1572 *g* Substanz gaben 0·2760 *g* CO_2 und 0·0787 *g* H_2O.
0·476 *g* Substanz gaben 0·0975 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$	Gefunden
C	47·63	47·88
H	5·39	5·56
Cl	5·42	5·07

Heptacetylmethylcellobiosid.

Erwig und Königs[1] gelang es, aus Acetochlorglucose, gelöst in Methylalkohol, durch Schütteln mit Silbercarbonat ein Tetraacetylmethylglycosid zu gewinnen. Nach diesen Angaben wurde aus unserer Acetochlorcellobiose das Heptacetylmethylcellobiosid dargestellt.

5 *g* Acetochlorcellobiose wurden in 200 cm^3 absolutem Methylalkohol suspendiert und 4 *g* Silbercarbonat eingetragen. Es zeigte sich bald Kohlendioxydentwickelung. Nach einer Stunde wurde die Flasche in eine Schüttelmaschine gegeben und unter öfterem Öffnen des Stöpsels, wobei CO_2 entwich, 48 Stunden geschüttelt. Die Chlorreaction nahm langsam, aber deutlich ab, nach circa 48 Stunden war sie ganz verschwunden. Dann wurde die Lösung, welche sich als neutral erwies, vom Silberchlorid und überschüssigen Silbercarbonat abfiltriert und im Vacuum über H_2SO_4 eindunsten gelassen. Die abfiltrierten Silberrückstände wurden mit heißem Äther gewaschen und der Äther gleichfalls verdampfen gelassen. Aus beiden Lösungen schieden sich schöne, nadelförmige Krystalle ab, welche sich als chlorfrei und nach der Analyse als Heptacetylmethylcellobiosid erwiesen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant bei 173°. Der Körper besteht aus schönen, weißen, nadelförmigen Krystallen und ist in heißem Alkohol, Benzol, Essigäther, Äther sehr leicht löslich.

0·1660 *g* vacuumtrocken gaben 0·3021 *g* CO_2 und 0·0881 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_3O)_7(OCH_3)$
C	49·63	49·84
H	5·89	5·84

Moleculargewichtsbestimmung. 0·180 *g* Substanz, in 20·6 *g* Benzol (Constante = 26·1) gelöst, gaben eine Erhöhung des Siedepunktes von 0·035°, 0·3951 *g* eine Erhöhung von 0·070°. Gefunden $M_1 = 651$, $M_2 = 714$, Mittel = 682. Berechnet für das Acetylmethylcellobiosid $M = 650$.

[1] Berl. Ber., 34, 966 (1901).

Verseifung des Heptacetylmethylcellobiosids.

5 *g* Acetylmethylcellobiosid wurden mit concentriertem Alkohol befeuchtet und in kleinen Portionen mit 20 cm^3 einer 15procentigen Ätzkalilösung in concentriertem Alkohol überschüttet. Es trat Erwärmung und Essigäthergeruch ein und die Krystalle giengen in ein amorphes Pulver über. Nach zwei Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Er ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung wurde mit Essigsäure neutral gemacht und zu einem Sirup eingedunstet. Beim Versetzen mit Alkohol und Äther schied sich ein krystallinischer Körper ab, der nach zweimaligem Umkrystallisieren denselben Schmelz-, respective Zersetzungspunkt hatte wie die Cellobiose und, einmal vacuumtrocken, bei 100° noch $^1/_4$ Molecül Krystallwasser verlor.

0·1660 *g*, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 0·2563 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_{11}$
C	42·00	42·10	43·82
H	6·69	6·43	6·74

Es fehlte an Material, um durch eine Methoxylbestimmung zweifellos festzustellen, ob Cellobiose oder ihr Methylglucosid vorliegt.

Versuche mit Bohnenkeimlingen.

Da nun Cellobiose das einfachste Polysaccharid aus der Cellulose ist, so ist anzunehmen, dass in keimenden Pflanzen, in welchen ja der Process des Aufbaues der Cellulose aus einfachen Zuckern stattfindet, Cellobiose vorhanden ist. Um ihrer möglicherweise habhaft zu werden, ließen wir Bohnen in einem dunklen Zimmer auf feuchten Sägespänen keimen. Nach acht Tagen hatten die Keimlinge eine Länge von 10 bis 12 *cm* erreicht; sie wurden hierauf von den noch anhaftenden Samenknospen befreit und in einer Maschine zu einem Brei zerrieben. Dieser Brei wurde nun ausgepresst, der Saft mit Kalkmilch

neutralisiert und zur Entfernung des Eiweißes zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde filtriert und der Saft von 1 *kg* Bohnen mit Hefe der Gährung unterzogen. In diesem vergohrenen Safte, in welchem die Cellobiose, welche ja nicht vergährt, enthalten sein sollte, wurde versucht, sie als Osazon nachzuweisen, was aber nicht gelang. Man konnte nun noch annehmen, dass die Cellobiose, obwohl für sich unvergährbar, doch bei Anwesenheit von gährungsfähigem Zucker mit vergährt.

Der unvergohrene Saft von 1 *kg* Bohnen wurde deshalb nach Neutralisation und Abscheidung von Eiweiß bis auf 1 *l* eingedampft, mit Fehling'scher Lösung der Zuckergehalt ermittelt (20 *g* Glycose), die berechnete Menge von Phenylhydrazin und Essigsäure zugefügt und eine Stunde erwärmt; es fiel sofort ein gelbes Osazon aus, welches sich nach seinen Eigenschaften als Glucosazon erwies. Um nun von dem Glucosazon das Osazon der Cellobiose zu trennen, wurde dasselbe zuerst mit 25procentigem, hernach mit 50procentigem Alkohol gekocht. In beiden Fällen gieng nur äußerst wenig Substanz in Lösung, welche sich beim Eindampfen der Lösung abschied. Jedoch auch dieses abgeschiedene Osazon hatte mit dem Osazon der Cellobiose keine Ähnlichkeit, es war viel schwerer löslich in Alkohol und zweifellos wieder Glycosazon. Die ursprüngliche Mutterlauge des ersten Osazons wurde eingedampft, wobei sich wiederum ein Osazon abschied, von welchem aber ebenfalls beim Auskochen mit 25procentigem, respective 50procentigem Alkohol nur sehr wenig in Lösung gieng, und auch dieses in Lösung gegangene Osazon hatte mit dem Osazon der Cellobiose keine Ähnlichkeit.

Die nach Abfiltrieren des in der eingedampften ersten Mutterlauge abgeschiedenen Osazons erhaltene zweite Mutterlauge wurde beim Eindampfen ein dunkelbrauner Sirup, der kein Osazon mehr ausschied.

Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit haben nahezu gleichzeitig Königs und Knorr,[1] dann E. Fischer und F. Armstrong,[2] sowie im hiesigen Institute v. Arlt,[3] Bodart und wir[4] Acetohalogenverbindungen verschiedener Zucker in krystallisiertem Zustande erhalten, während bis dahin nur die Acetochlorglycose und diese in amorphem Zustande zugänglich war.

Diese Verbindungen sind für die Synthese glycosidartiger Verbindungen, also auch der Polyosen von Wichtigkeit. Und wie schon in früherer Zeit Michael mit der amorphen Acetochlorglycose (Acetochlorhydrose von Colley) natürliche Glycoside synthetisch erhalten hat, wie das Helicin und Methylarbutin, haben in neuester Zeit E. Fischer und F. Armstrong[5] den Nachweis erbracht, dass Acetochlorglycose, sowie Acetochlorgalactose mit wässerigen Lösungen von Glucose oder Galactose, die Natriumhydroxyd enthalten, unter Bildung von Disacchariden reagiert, die in Form der Osazone isoliert worden sind.

Diese Versuche sind mit den damals einzig zugänglichen, nicht krystallisierten Acetochlorverbindungen ausgeführt

[1] Münchener Akad. Ber., 30, 108 (1900) und Berl. Ber., 34, 957 (1901).

[2] Berliner Akad. Ber. für 1900, 316.

[3] Monatshefte für Chemie, 22, 144, 1901).

[4] Ebenda, 22, 375 (1901).

[5] Berliner Akad. Ber. für 1901, 123.

worden. Nachdem gegenwärtig die Beschaffung der krystallisierten Substanzen keine Schwierigkeit mehr bietet, haben wir mit diesen Synthesen versucht, bei denen Wasser ganz oder doch größtentheils ausgeschlossen war. Es sollten dabei Tetracetylderivate von Disacchariden entstehen, von denen angenommen werden konnte, dass sie gut krystallisieren und relativ schwer löslich sind, also von dem Haufwerk von Verbindungen, von welchen sie in der Reactionsmasse begleitet sind, in Substanz getrennt werden könnten.

Diese Versuche sind durchwegs missglückt. Von allgemeinerem Interesse ist dabei die Beobachtung, dass die Bleiverbindung der Glycose mit Acetochlorglycose in Chloroformlösung auch bei lange anhaltendem Erhitzen nicht in Reaction tritt. Da dies möglicherweise an dem Fehlen von Ionen liegen könnte, haben wir den Versuch auch mit feuchtem Chloroform ausgeführt, aber ohne eine Änderung.

Eine Silberverbindung der Glycose darzustellen, gelang auch dann nicht, als wir bei Temperaturen von —19° gearbeitet hatten. Die mit 1 Molecül Natriumäthylat vermischte Lösung von Glycose in möglichst concentriertem Alkohol schied momentan reduciertes Silber ab.

Wir versuchten weiter, die Acetochlorglucose in Äther oder Toluollösung mit Natrium oder mit molecularem Silber zu zersetzen und dadurch Alkohole der Mannitreihe mit 12 Kohlenstoffatomen zu erhalten.

Es zeigte sich, dass Reaction äußerst schwierig eintritt, und wenn das der Fall ist, unter totaler Zersetzung. Nur von der Reaction mit Silber gelang es, kleine Mengen krystallisierter Substanz zu erhalten, welche aber nichts anderes ist als β-Pentacetylglucose vom Schmelzpunkte 112. Es ist dies insoferne bemerkenswert, als Acetochlorglucose, mit Silberacetat umgesetzt, die α-Pentacetylglucose vom Schmelzpunkte 132° liefert.

Nur durch eine ziemlich wilde Reaction gelang es, eine Umsetzung herbeizuführen. Von der Muthmaßung ausgehend, dass die Acetonitroverbindung reactionsfähiger sei als die Acetochlorglycose, haben wir letztere, in Äther gelöst, mit feingepulvertem Silbernitrat und metallischem Natrium erhitzt.

Aus der ätherischen Lösung krystallisierte eine stickstoffhältige Verbindung aus, welche der bisher beschriebenen Acetonitroglycose isomer ist und fast 60° niedriger, d. i. bei 92° schmilzt und den Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Äther behält. Sie ist optisch nahezu inactiv. Wird sie aus Alkohol krystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt auf 145° und bleibt dann constant. Der Schmelzpunkt entspricht dem der Colley'schen Verbindung. Königs gibt den Schmelzpunkt bei dieser mit 151° an. Vermuthlich hängt unserem Präparate eine nicht zu beseitigende Verunreinigung an.

Ganz anders aber verläuft die Reaction mit der Acetochlorgalactose. Diese gibt, in ätherischer Lösung mit Silbernitrat und Natriumdraht gekocht, keine Nitroverbindung, sondern unter Eliminierung des Chlors durch die Hydroxylgruppe eine Tetracetylgalactose. Moleculargewichtsbestimmungen zeigten, dass eine Verdoppelung des Moleküls nicht eingetreten ist; die Bildung eines Lactons ist ausgeschlossen, weil die Verbindung leicht Galactosazon liefert, und eine acetylierte Ketoaldose kann auch nicht vorliegen, weil durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wieder Galactosepentacetat, und zwar wiederum die einzige bisher bekannte Form vom Schmelzpunkte 142° gebildet worden ist.

Wir haben schließlich zur Abrundung unserer früher mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetochlorglucose untersucht, ob andere Verbindungen außer Essigsäurephenylhydrazid zu fassen sind. Wir haben bloß noch Glucosazon nachweisen können.

Experimenteller Theil.

Acetochlorglycose und Phenylhydrazin.

In der schon beschriebenen Weise[1] wurde die Acetochlorglucose mit überschüssigem Phenylhydrazin in Chloroformlösung gekocht und, ohne vom salzsauren Phenylhydrazin abzusaugen, mit Äther bis zur bleibenden Trübung versetzt und stehen gelassen. Hiebei schieden sich neben größeren

[1] Monatshefte für Chemie, 22, 375 (1901).

Krystallen ein pulveriger Niederschlag ab. Es wurde abgesaugt, der Niederschlag zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser behandelt, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht, wobei das Acetylphenylhydrazin vom Schmelzpunkte 128° aus dem Filtrate auskrystallisierte, während ein gelber pulveriger Niederschlag vom Schmelzpunkte 195° zurückblieb. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol erhielten wir gelbe Nädelchen vom constanten Schmelzpunkte 205°, also Glucosazon.

0·0725 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 10·4 *cm*³ N bei $t = 24°$ und $b =$ 733 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_4$	Gefunden
N	15·64	15·66

Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose.

a) Mit Glucosenatrium.

Vorversuche hatten gezeigt, dass Glucose, die in absolutem Äthylalkohol fast nicht löslich und auch in absolutem Methylalkohol sehr schwer löslich ist, nach Zufügung sehr kleiner Wassermengen viel reichlicher aufgelöst wird, und dass zur Herstellung gleich concentrierter Zuckerlösungen bei Methylalkohol weit weniger Wasser nöthig ist, als bei Äthylalkohol. So wird eine Lösung von 3 *g* Glucose in 3 *cm*³ 50procentigem Weingeist schon auf Zusatz von 15 *cm*³ absolutem Alkohol gefällt, während unter denselben Verhältnissen, aber bei Anwendung von Methylalkohol, auch durch einen Überschuss eine Fällung nicht eintritt. Wir haben deshalb methylalkoholische Lösungen verwendet.

3 *g* Glucose wurden in 3 *cm*³ 50procentigem Methylalkohol gelöst, 100 *cm*³ absoluter Methylalkohol zugegeben und hierauf 15·4 *cm*³ einer Na-Äthylatlösung, die in 50 *cm*³ Alkohol 1·25 *g* Na enthielt. Hiebei fiel das Glucosenatrium als flockiger Niederschlag aus. Zu dieser Suspension wurden 5 *g* der Acetochlorglucose, in 10 *cm*³ Chloroform gelöst, zugegeben, worauf das Glucosenatrium an Volum abnahm und körnig wurde. Diese

Fällung, nach viertägigem Stehen abfiltriert, erwies sich aber doch nur als Glucosenatrium, und aus der abgegossenen Lösung konnte nach dem Eindunsten im Vacuum ungefähr die Hälfte der verwendeten Acetochlorglycose rückgewonnen werden.

b) Mit Glucoseblei.

Es wurde versucht, eine Bleiverbindung herzustellen, in der 2 Molecüle Glucose auf 1 Atom Blei kamen und demgemäß 5 *g* Glucose in 55 cm^3 80procentigem Alkohol gelöst, 1·889 *g* Na-Äthylat, in 12·7 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, zufließen gelassen und die ausfallende Na-Verbindung der Glucose durch Zusatz von 20 cm^3 Wasser gerade wieder in Lösung gebracht. Nun wurden 5·25 *g* Bleiacetat, in 10 cm^3 Wasser gelöst, zugegeben und der flockig-käsige Niederschlag abgesaugt, zuerst mit 50procentigem, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Wie die Analysen zeigen, war aber trotzdem nicht die erhoffte Verbindung mit $^1/_2$ Molecül Pb entstanden, sondern wahrscheinlich die von Peligot[1] und Stein[2] dargestellte der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Pb\,2PbO$.

Von zwei verschiedenen Darstellungen wurde je eine Pb-Bestimmung gemacht:

I. 0·2288 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 0·2117 *g* $PbSO_4$.
II. 0·378 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 0·354 *g* $PbSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$(C_6H_{10}O_6)_2Pb.2PtO$	$(C_6H_{11}O_6)_2Pb$
Pb	63·11	63·95	61·43	36·1

Wir versuchten, eine Umsetzung derart zu erzielen, dass wir auf die im Vacuum getrocknete Bleiverbindung die dem Pb-Gehalte äquivalente Menge Acetochlorhydrose verwendeten.

Dementsprechend wurden 10·4 *g* der Bleiverbindung in 25 cm^3 getrocknetem Chloroform aufgeschlemmt und 23·4 *g*

[1] Liebig's Ann., 30, 73.
[2] Ebenda, 38, 84.

Acetochlorglucose, in $100\,cm^3$ Chloroform gelöst, zugefügt und zunächst zwei Tage am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit zeigte eine Probe des Bodensatzes auch nicht die Spur eines Chlorgehaltes. Das änderte sich dann auch nicht, als wieder $10\,g$ der Bleiverbindung zugesetzt und noch zwei Tage gekocht und ebenso, als nach Zusatz von mit Wasser vorher geschütteltem Chloroform noch zwei Tage erhitzt wurde. Auch nach dieser Zeit war nicht die geringste Menge Chlorblei im Niederschlage nachweisbar. Die Glucosebleiverbindung und die Acetochlorglucose wurden unverändert zurückgewonnen.

Es wurde versucht, eine Silberverbindung $Ag.C_6H_{11}O$ herzustellen, die vielleicht reactionsfähiger ist. Zu einer auf gleiche Weise, wie bei der Bleiverbindung beschrieben, hergestellten Lösung von Natriumglucosat (aus $5\,g$ Glucose hergestellt) in verdünntem Alkohol wurde die berechnete Menge Silbernitrat $4 \cdot 5\,g$ in $10\,cm^3$ Wasser zufließen gelassen.

Hiebei trat aber sofortige Reduction zu metallischem Silber ein, trotzdem in einer Kältemischung von $-19°$ gearbeitet wurde.

c) Mit Natrium.

Auch der Versuch, aus Acetochlorglucose, in Äther gelöst, mit metallischem Natrium das Chlor abzuspalten, scheiterte. Das Natrium blieb auch nach vielen Tagen so gut wie blank und in der Lösung war unveränderter Chlorkörper. Als der Versuch in Toluollösung wiederholt und hiebei gekocht wurde, um höhere Temperatur und stete Blankhaltung des Natriums zu erzielen, trat totale Zersetzung ein.

d) Mit molecularem Silber.

$5\,g$ Acetochlorglucose wurden mit $15\,g$ molecularem Silber, nach Wislicenus bereitet, circa zwei Tage am Rückflusskühler erwärmt. Nach dieser Zeit war die Chlorreaction, die allerdings etwas abnahm, größtentheils noch nicht verschwunden. Während dieser Zeit hatte aber auch die klare Lösung eine braune Färbung erfahren und machte sich ein stechender Geruch bemerkbar; ein befeuchteter Lackmusstreifen röthete sich in der Kohlensäureatmosphäre. Als vom molecularen Silber

abfiltriert und die Benzollösung bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt worden war und die Lösung langsam verdunstete, schied sich von der einen Darstellung ein gelber chlorhältiger Sirup ab, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte; bei der anderen schieden sich im Sirup Krystalle aus. Dieser Krystallbrei wurde nun mit absolutem Alkohol angerührt und die Krystalle abgesaugt. Diese waren körnig, nicht mehr chlorhältig und zeigten, aus Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 111 bis 112°, den des Glucosepentacetats. Die Elementaranalyse gab:

0·1097 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 0·198 *g* CO_2 und 0·058 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$
C	49·23	49·33
H	5·92	5·64

Die Mutterlaugen ließen wieder einen chlorhältigen Sirup zurück.

e) Mit Silbernitrat und Natrium.

10 *g* der Acetochlorglucose wurden in etwa 20 *cm*³ Äther gelöst, mit circa 1·5 *g* Na-Draht und 15 *g* feinstgepulvertem Silbernitrat am Rückflusskühler erhitzt, bis die Chlorreaction verschwunden war, was meist in circa 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Nun wurde filtriert und es schieden sich beim Erkalten aus dem Äther feine, seidenglänzende Nädelchen ab, die kein Chlor enthielten, mit Eisessig und Brucin erwärmt, Rothfärbung gaben, also den Salpetersäurerest enthielten. Die Ausbeute dieser Krystalle vom constanten Schmelzpunkte 92 — aus Äther umkrystallisiert — betrug 4 *g*.

Es hatte sich also nicht der erhoffte Körper gebildet, sondern, wie die Analyse zeigte, eine Tetraacetylnitroverbindung der Glucose, isomer der von Colley und Königs erhaltenen.

I. 0·1535 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 0·238 *g* CO_2 und 0·0695 *g* H_2O.

II. 0·322 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 11·3 *cm*³ N bei $t = 26·5$ und $b = 732$ *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_{12}$	Gefunden
C	42·75	42·30
H	4·83	5·07
N	3·56	3·77

1·5 *g* dieser Nitroverbindung vom Schmelzpunkte 92 wurden in 15 cm^3 Eisessig mit 0·8 *g* geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler erhitzt. Hiebei schieden sich Flitterchen vom Natriumnitrat ab. Von diesen wurde abfiltriert, der Eisessig verdunsten gelassen, mit Benzol überschichtet und der hiedurch entstandene Krystallbrei abgesaugt. Die Krystalle schmolzen bei 132° und zeigten nur ganz schwache N-Reaction, die beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol vollends verschwand. Der Schmelzpunkt blieb bei 132° constant.

Die Elementaranalyse ergab:

0·068 *g* Substanz gaben 0·123 *g* CO_2 und 0·036 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$
C	49·34	49·33
H	5·92	5·64

Es war also wie bei der Colley'schen, beziehlich Königs-schen Nitroverbindung die α-Modification des Pentacetats erhalten worden.

Diese Nitroverbindung ist nur schwach rechtsdrehend.

0·087 *g* Substanz zeigten, in 25 cm^3 Chloroform gelöst, das specifische Gewicht von 1·483 und drehten im Decimeterrohre um den Winkel $\alpha = +0·0545$, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = +1·536°.$$

Gegen Alkohol zeigt diese Verbindung ein eigenthümliches Verhalten. Beim Umkrystallisieren, ja beim bloßen Stehen mit Alkohol erhält man statt Nadeln körnige oder prismatische, derbere Krystalle, die die Stickstoffreaction mit Brucin geben und aus Alkohol, sowie aus Äther den constanten Schmelzpunkt von 145° zeigen.

0·2515 *g* Substanz gaben bei $t = 26°$ und $b = 730$ *mm* 9·0 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_{12}N$
N	3·84	3·56

Dieser Körper ist rechtsdrehend.

0·65 *g* Substanz, in 25 *cm*³ Chloroform gelöst, zeigten bei 25° das specifische Gewicht 1·479 und drehten im Decimeterrohre um den Winkel $\alpha = 3·735$, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = 143·65°.$$

Von Königs wird die Drehung bei 18° mit $[\alpha]_D = 149·16$ angegeben. Es zeigen also diese Zahlen, dass hier die von Colley, beziehlich Königs erhaltene Tetraacetylnitroverbindung der Glucose vorliegt, dass also beim Umkrystallisieren aus Alkohol die bei 92° schmelzende, nahezu inactive Nitroverbindung in die bei 145° schmelzende Modification übergeht.

Versuche mit Acetochlorgalactose.

In gleicher Weise wie bei der Acetochlorglucose wurden 5 *g* Acetochlorgalactose in Ätherlösung mit circa 1 *g* Natriumdraht und 15 *g* Silbernitrat circa 4 Stunden gekocht, bis die Chlorreaction vollends verschwunden war. In diesem Falle krystallisierte beim Erkalten aber nichts aus. Daher wurde die Ätherlösung mit Ligroin zur bleibenden Trübung versetzt und nun stehen gelassen. Als die Lösungsmittel langsam verdampft waren, blieb ein blätteriger Krystallbrei zurück. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther blieb der Schmelzpunkt 145° constant. Derselbe Schmelzpunkt wurde nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform erhalten. Der Körper krystallisiert in Blättchen, die Ausbeute war 1 *g*. Doch ließ sich aus den Mutterlaugen durch neuerliches Fällen mit Ligroin und Verdunstenlassen des Lösungsmittels noch etwa 0·5 *g* gewinnen. Dieser Körper zeigte beim Erwärmen in Eisessig mit Brucin eine ganz schwache Gelbfärbung, die aber nur von stickstoffhaltigen Verunreinigungen herrühren kann, wie die Analyse zeigt.

0·2790 g Substanz gaben bloß 0·1 cm^3 Stickstoff.

Es ist also aus der Acetochlorgalactose nicht, wie bei der Acetochlorglucose, die Nitroverbindung, sondern ein stickstofffreies Derivat entstanden.

Die Elementaranalysen, ausgeführt mit Substanz verschiedener Darstellungen, aus Äther oder aus Chloroform krystallisiert, ergaben:

I. 0·1535 g vacuumtrocken gaben 0·2715 g CO_2 und 0·0820 g H_2O.
II. 0·1855 g vacuumtrocken gaben 0·3248 g CO_2 und 0·0970 g H_2O.
III. 0·1395 g vacuumtrocken gaben 0·2440 g CO_2 und 0·0740 g H_2O.
IV. 0·1446 g vacuumtrocken gaben 9·2560 g CO_2 und 0·0762 g H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	48·24	47·77	47·82	48·29
H	5·98	5·85	5·93	5·90

0·9905 g Substanz, in 25 cm^3 Chloroform gelöst, hatten bei 25° C. das specifische Gewicht 1·477 und drehten im Decimeterrohre um den Winkel $\alpha = +5·4345$, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = +137·17°.$$

Diese Zahlen stimmen am besten zur Formel $C_{14}H_{20}O_{10}$, weniger zu $C_{14}H_{18}O_{10}$, für welche sich berechnen:

In 100 Theilen:

	$C_{14}H_{20}O_{10}$	$C_{14}H_{18}O_{10}$
C	48·28	48·56
H	5·77	5·20

Dass eine der Fittig-Wurtz'schen Synthese analoge Reaction nicht eingetreten ist, welche das Octacetat eines Alkohols mit 12 Kohlenstoffatomen liefern würde, hat die Moleculargewichtsbestimmung ergeben.

I. Bestimmung nach Landsberger:

$s = 0·5333$, $L = 11·5$, Chloroform vom spec. Gew. 1·52, $c = 36·6$, $e = 0·35°$, $M = 318$.

II. Bestimmung nach Beckmann.

In Chloroform, und zwar in 33·51 *g* bei der Constante 36·6 gaben:

1. $s = 0\cdot2028$ $e = 0\cdot050$ $m = 446\cdot5$
2. $s = 0\cdot5428$ $e = 0\cdot157$ $m = 380\cdot7$
3. $s = 0\cdot9933$ $e = 0\cdot309$ $m = 353\cdot9$

Für $C_{28}H_{38}O_{18}$, d. i. das hochmoleculare Acetat, berechnet sich ein Moleculargewicht von 652. Dagegen stimmt die Moleculargewichtsbestimmung für die erwähnten einfachen Formeln, die das Gewicht 346, beziehlich 348 erfordern.

Die Formel $C_{14}H_{18}O_{10}$ entspräche dem Tetracetylester eines Lactons $C_6H_{10}O_6$. Nach dem Verseifen mit Kalilauge und nachherigem Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure schieden sich gelbe Nädelchen ab, die, aus Weingeist von 50% umkrystallisiert, bei etwa 180° unter Zersetzung schmolzen.

0·1392 *g* Substanz gaben 20·4 *cm*³ N bei $t = 22°$ und 729 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N	16·00	15·64

Sie sind demnach Galactosazon, welches aus einem Lacton nicht entstehen kann, weshalb diese Möglichkeit ausgeschlossen ist.

Der Formel $C_{14}H_{28}O_{10}$ entsprechend könnte auch noch der Tetracetylester des Galactosons vorliegen. Das wird aber dadurch ausgeschlossen, dass es gelang, aus der Verbindung das Pentacetat der Galactose wieder herzustellen.

2 *g* der Substanz wurden mit 1 *g* geschmolzenem Natriumacetat und 20 *cm*³ Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. circa 10 Minuten gekocht, wobei eine leichte Gelbfärbung eintrat. Dann wurde einigemale mit Alkohol eingedampft, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen, und dann aus Alkohol auskrystallisieren gelassen. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, um das Natriumacetat zu entfernen. Dann wurde aus Alkohol umkrystallisiert und ein Körper erhalten, der den gleichen Schmelzpunkt — constant 142° — und gleiche Krystallform wie das Galactosepentacetat

zeigte. Auch eine Elementaranalyse zeigte, dass das Pentacetat vorliege.

0·1367 *g* Substanz vacuumtrocken gaben 0·2460 *g* CO_2 und 0·0731 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	49·09	49·33
H	5·98	5·64

Die Überführung in das Pentacetat zeigt anderseits, dass die in Rede stehende Substanz wohl nichts anderes als der Tetracetylester der Galactose sein kann, dessen Bildung allerdings in complicierter Weise vor sich gehen muss.

Über die Acetylierung von löslicher Stärke

von

Dr. **Fritz Pregl,**

Privatdocenten für Physiologie an der Universität Graz.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Seit Franchimont[1] zum erstenmale gezeigt hat, dass die Acetylierung von Cellulose mit Hilfe von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von concentrierter Schwefelsäure sehr leicht vor sich geht und dass dabei Spaltung des Molecüls eintritt, ist diese Reaction im hiesigen Laboratorium schon viele Jahre als Acetylierungsmethode vielfach in Anwendung. Wegen der bei diesem Verfahren auftretenden hydrolytischen Spaltung war es von Interesse, es auch auf die Stärke in Anwendung zu bringen, da die Möglichkeit von vornherein nicht ausgeschlossen war, auf diesem eigenthümlichen Wege zu Abbauproducten zu gelangen, die in anderer Weise vielleicht nicht zu erhalten wären, oder aber zum mindesten darüber Aufklärung zu bringen, ob Stärke und Cellulose dabei identische Abbauproducte liefern.

Über Anregung von Herrn Hofrath Prof. Zd. H. Skraup habe ich es unternommen, die Einwirkung dieses Acetylierungsgemisches auf lösliche Stärke zu untersuchen, weil nur diese, nicht aber unveränderte Stärke, bei Anwesenheit relativ geringer Mengen von concentrierter Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid reagiert; bei relativ größeren Mengen von Schwefel-

[1] Franchimont, Ber. der d. chem. Ges., 12, 1879, S. 1938; Comptes rendues, 89, 711.

säure reagiert wohl auch natürliche Stärke, aber unter Bildung von Substanz viel kleineren Moleculargewichtes. Es hat sich dabei ergeben, dass bei relativ schonender Einwirkung ein in Alkohol so gut wie unlösliches Acetat entsteht, das der Hauptmenge nach als einheitlich angesehen werden kann, weil seine qualitativen Eigenschaften und seine quantitative Zusammensetzung nach mehrfacher Umfällung ungeändert bleiben, und welches bei der Verseifung mit wässeriger Kalilauge ein Verseifungsproduct liefert, das mit Rücksicht auf die qualitativen Eigenschaften, Zusammensetzung und Drehungsvermögen mit löslicher Stärke identisch ist. Unter diesen Umständen dürfte also die Acetylierung mit einer Zerspaltung des Molecüls der Stärke nicht oder nur in untergeordnetem Maße verbunden sein.

Bezüglich der elementaren Zusammensetzung von löslicher Stärke, sowie des Verseifungsproductes ihres Triacetylproductes hat es sich ergeben, dass die gefundenen Zahlen sehr scharf auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen, dass also nach Zulkowsky dargestellte lösliche Stärke eine andere Zusammensetzung hat, als die nach Syniewski[1] dargestellte.

Bei energischerer Acetylierung entsteht ein alkohollösliches Reactionsproduct, aus dem sich ein amorphes Triacetat isolieren lässt, das als einheitlich angesehen werden kann, weil sein Verhalten beim Erhitzen, insbesondere sein Drehungsvermögen selbst nach oftmaligem und verschiedenartigem Reinigen ungeändert bleiben, so wie alle übrigen qualitativen und quantitativen Eigenschaften. Bei der Verseifung liefert es ein mit Jod sich roth färbendes Dextrin, welches mit keinem der in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., sicher identificiert werden konnte. Dieses Acetat sowohl, wie das daraus abgeschiedene Dextrin reducieren Fehling'sche Lösung.

Bemerkt sei noch, dass dieses alkohollösliche Reactionsproduct entsteht, wenn man unter Einhaltung genau derselben Bedingungen arbeitet, welche Hamburger bei der Cellulose zu einem krystallisierten Acetate der Cellobiose geführt haben.

[1] Syniewski, Ber. der d. chem. Ges., 30, 1897, S. 2415.

1. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure.

Die lösliche Stärke habe ich nach dem Verfahren von Zulkowsky[1] aus Kartoffelstärke dargestellt. Während Zulkowsky auf 1 *kg* Glycerin nur 60 *g* Kartoffelstärke zu nehmen vorschreibt, habe ich bei den späteren Darstellungen 100 *g* genommen, ohne dass dadurch die Ausbeute oder die Reinheit des Präparates darunter gelitten hätte. Im übrigen wurde streng nach der Angabe Zulkowsky's verfahren und die so gewonnene lösliche Stärke durch Wiederauflösen in Wasser und Hineinfiltrieren in Alkohol gereinigt. Ausbeute circa 60 %.

5 *g* feingepulverte, vacuumtrockene lösliche Stärke wurden in einem Erlenmayer-Kölbchen zu 100 cm^3 mit 50 *g* Essigsäureanhydrid übergossen und durch Umschütteln in Suspension gebracht; dazu kam ein abgekühltes Gemenge von 2·5 cm^3 concentrierter Schwefelsäure und 7·5 cm^3 Essigsäureanhydrid. Dieses Gemisch blieb in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen. Nach 40 Stunden war die lösliche Stärke bis auf einen geringen Bodensatz in Lösung gegangen; diese wurde in dünnem Strahle in Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei das Reactionsproduct ausfällt, welches dann mit erneuten Wasserportionen in der Reibschale durchgeknetet und zerrieben wurde. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wog die Masse circa 9 *g*. Sie war löslich in Eisessig, Aceton, noch leichter in Essigester, fast ganz unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Zwecks Reinigung wurde dieses Product zuerst mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann in Eisessig heiß gelöst und in absoluten Alkohol hineinfiltriert, nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Präparat war asche- und schwefelfrei, amorph, und reducierte weder Cupri- noch Wismuthsalze in alkalischer Lösung beim Kochen, und färbte sich nicht mit Jodtinctur.

---

[1] Zulkowsky, Verhalten der Stärke gegen Glycerin. Ber. der d. chem. Ges., 13, 1880, S. 1395.



I. 0·2628 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·1371 *g* H_2O und 0·4825 *g* CO_2.
II. 0·2481 *g* lieferten 0·1257 *g* H_2O und 0·4498 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$
C	50·08	49·46	49·98
H	5·84	5·67	5·60

Die Acetylbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass circa 0·2 bis 0·3 *g* Substanz im Kölbchen mit wenig Alkohol befeuchtet und nach Zusatz eines Überschusses von $^1/_{10}$ normal KOH auf dem Wasserbade digeriert wurden, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann wurde mit $^1/_{10}$ normal H_2SO_4 unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator stark angesäuert und zum Zwecke der Vertreibung von Kohlensäure gekocht und zurücktitriert. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Substanzmenge	Menge der verbrauchten KOH in Cubikcentimetern	Acetyl in Procenten	Acetyl berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$
0·2583	28·5	47·44	
0·2311	25·1	46·70	44·80
0·2330	25·4	46·88	
0·2679	29·2	46·87	

Außerdem wurden aber auch nach dem von Wenzel[1] angegebenen Verfahren Bestimmungen der Acetylgruppen ausgeführt. Die Verseifung von circa 0·2 *g* Substanz gelang glatt mit 16 cm^3 einer Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, ohne dass es zur Bildung von schwefeliger Säure gekommen wäre.

0·2179 *g* verbrauchten 23·7 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH = 46·77% Acetyl.
0·2552 *g* verbrauchten 27·3 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH = 47·00% Acetyl.

Danach wurde dieses Präparat einer dreimaligen Reinigung durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Alkohol unterzogen, wobei seine Menge beträchtlich herabgemindert wurde, ohne dass sich seine qualitativen Eigenschaften oder seine

[1] F. Wenzel, Monatshefte für Chemie, 1897, S. 659.

quantitative Zusammensetzung geändert hätten, wie die nachfolgenden Bestimmungen es darthun:

0·2272 *g* lieferten 0·1161 *g* H_2O und 0·4118 *g* CO_2, entsprechend 49·44% C und 5·72% H.

0·1636 *g* verbrauchten bei der Verseifung 17·3 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH, entsprechend 45·47% Acetyl.

Dieses im ganzen viermal umgefällte Acetylproduct beginnt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, nach vorhergehendem Sintern bei 260° zu bräunen und zersetzt sich unter Aufschäumen und Schwarzfärbung bei 275°.

Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich nur schließen, dass dieses Reactionsproduct der Hauptmenge nach wohl als einheitlich anzusehen ist, und dass der einfachste Ausdruck für seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ gegeben ist. Die Entscheidung jedoch, ob der vorliegende Körper ein Triacetylproduct der löslichen Stärke selbst oder eines Abbauproductes derselben ist, konnte erst durch die Verseifung desselben gebracht werden.

Bei den Versuchen, die zur Verseifung nothwendige größere Menge dieses Triacetylproductes darzustellen, hat es sich öfter ergeben, dass neben diesem auch etwas von dem alkohollöslichen, Cuprisalze reducierenden Körper entstanden ist, und dass eine Trennung dieses Gemenges nicht leicht durchzuführen ist. Deshalb wurde die Menge der an der Reaction mitwirkenden Schwefelsäure herabgemindert und späterhin nach folgender Acetylierungsvorschrift gearbeitet:

5 *g* löslicher Stärke wurden mit 45 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, umgeschüttelt und mit 5 cm^3 eines abgekühlten Gemenges versetzt, welches aus 22·5 cm^3 Anhydrid und 2·5 cm^3 concentrierter Schwefelsäure bereitet war. Unter öfterem Umschütteln gieng die Stärke allmählich in Lösung; diese wurde nach 48 Stunden in viel Wasser gegossen und wie das vorige Präparat weiterbehandelt und gereinigt. Fünf solcher Darstellungen, entsprechend 25 *g* löslicher Stärke, lieferten 33 *g* Acetylproduct. Obwohl es in qualitativer Hinsicht mit dem schon beschriebenen vollkommen übereinstimmte, so wurde doch der Sicherheit halber auch noch seine quantitative Zusammensetzung bestimmt.

0·2880 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·5234 *g* CO_2 und 0·1430 *g* H_2O, entsprechend 49·57% C und 5·56% H.

0·2603 *g* verbrauchten 27·2 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH, entsprechend 44·93% Acetyl.

0·1985 *g* verbrauchten 20·4 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH, entsprechend 44·19% Acetyl.

20 *g* dieses Triacetylderivates wurden in einem Kolben mit Alkohol befeuchtet und auf dem Wasserbade mit 15 *g* reinsten Kalis, gelöst in 300 cm^3 Wasser, unter öfterem Umschütteln verseift. Nach erfolgter vollständiger Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und noch heiß in Alkohol hineinfiltriert, dann abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Da die so isolierte Substanz (circa 7 *g*) noch etwas aschehaltig war, wurde sie in der 20fachen Menge Wasser gelöst, schwach mit Essigsäure angesäuert und wieder in Alkohol hineinfiltriert.

Gleichzeitig damit wurden, um ein Vergleichsobject zu gewinnen, 10 *g* schon gereinigter löslicher Stärke in 200 cm^3 Wasser unter Zugabe einer Spur Essigsäure kalt gelöst und in Alkohol hineinfiltriert.

Beide so gewonnenen Substanzen, das Verseifungsproduct, sowie die reine lösliche Stärke, wurden an der Pumpe nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Beide lösten sich leicht in Wasser und bildeten ungefärbte Lösungen, die sich mit verdünnter Jodtinctur rein blau färbten. Es muss hervorgehoben werden, dass schon die geringsten Mengen verdünnter Jodtinctur sofort Blaufärbung und keine Rothfärbung wie in Stärkekleister infolge Vorhandenseins von sogenannter Erythrogranulose erzeugen.

Die Feststellung der elementaren Zusammensetzung dieser beiden Körper stieß anfänglich insoferne auf Schwierigkeiten, als im gewöhnlichen kalten Vacuum über Schwefelsäure selbst nach Tagen Gewichtsconstanz nicht zu erreichen war. Erst die Trocknung im Vacuum bei 100 bis 110° in einem besonderen Apparate, dessen Beschreibung und Handhabung demnächst andernorts mitgetheilt werden soll, ließ oft schon in drei bis vier Stunden die gewünschte Gewichtsconstanz erreichen. Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, dass die so

getrockneten Präparate dabei weder ihre Löslichkeit in Wasser noch die Eigenschaft, sich mit Jod blau zu färben, einbüßen, und dass ihre Eigenschaft, Metallsalze nicht zu reducieren, ungeändert bleibt.

Sie verbrannten unter Hinterlassung einer kaum sichtbaren Spur von Asche; es lieferten dabei:

0·2339 *g* lösliche Stärke 0·3812 *g* CO_2 und 0·1314 *g* H_2O,
0·2778 *g* lösliche Stärke 0·4529 *g* CO_2 und 0·1585 *g* H_2O,
0·2422 *g* Verseifungsproduct 0·3950 *g* CO_2 und 0·1388 *g* H_2O,
0·2687 *g* Verseifungsproduct 0·4360 *g* CO_2 und 0·1544 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Lösliche Stärke		Verseifungsproduct		Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44·46	44·47	44·49	44·26	44·43
H	6·29	6·38	6·41	6·43	6·22

Diese Zahlen ergeben zweierlei: erstens die vollständige Übereinstimmung der quantitativen Zusammensetzung der löslichen Stärke mit der des Verseifungsproductes, und zweitens, dass die elementare Zusammensetzung der nach Zulkowsky dargestellten löslichen Stärke in der einfachen Formel $C_6H_{10}O_5$ ihren Ausdruck findet. Dies wird deshalb noch besonders hervorgehoben, weil vor einiger Zeit Syniewski[1] bei der Verbrennung von löslicher Stärke, die nach einem anderen Verfahren dargestellt war, Zahlen erhalten hat, die der Formel $3C_6H_{10}O_5+H_2O$ sehr nahe kommen.

Die Identität des Verseifungsproductes mit löslicher Stärke erhält ihre bedeutsamste Stütze in der Übereinstimmung des optischen Drehungsvermögens ihrer wässerigen Lösungen, die so bereitet wurden, dass die Substanzen in lufttrockenem Zustande abgewogen und ihr Wassergehalt in anderen Portionen durch Trocknen bei 110° im Vacuum bestimmt wurde. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduciert, α, das Mittel aus elf gut übereinstimmenden Ablesungen, wurde an einem Lippich'schen Polarisationsapparate bestimmt.

[1] W. Syniewski, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 30, 1897, S. 2415.

Lösliche Stärke	Verseifungsproduct
$p = 2\cdot8331$	$p = 2\cdot8533$
$d = 1\cdot0093$	$d = 1\cdot0095$
$p.d = c = 2\cdot8593$	$p.d = 2\cdot8803$
$l = 100\ mm$	$l = 100\ mm$
$t = 20°$ C.	$t = 20°$ C.
$\alpha = +5\cdot469°$	$\alpha = +5\cdot523°$
$[\alpha]_D = +191\cdot27°$	$[\alpha]_D = +191\cdot73°$

Die Übereinstimmung der Werte für das optische Drehungsvermögen der Lösungen der löslichen Stärke und des Verseifungsproductes ist so auffallend genau, dass mit Berücksichtigung der sonstigen Gleichartigkeit dieser Körper, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht, mit Sicherheit geschlossen werden darf: 1. dass die Verseifung des vorbesprochenen Triacetylproductes mit wässeriger Kalilauge vollständig ist, also nicht bei der Bildung niedrigerer Acetylproducte stehen bleibt; 2. dass das Verseifungsproduct mit der ursprünglichen löslichen Stärke identisch ist, und 3. dass das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Anwesenheit von wenig concentrierter Schwefelsäure in der vorbeschriebenen Art entstehende Triacetylproduct ein Triacetylsubstitutionsproduct der löslichen Stärke ist.

Überdies wurde auch das optische Drehungsvermögen dieses Triacetylproductes der löslichen Stärke bestimmt. Eine Lösung desselben in Essigäther von der Concentration $c = 3\cdot1064$ lenkte in 200 *mm* dicker Schichte die Polarisationsebene im Mittel um $\alpha = +10\cdot1132°$ ab.

$$[\alpha]_D = 163\cdot6°.$$

Da einem Gramm Acetylderivate nach der Berechnung $0\cdot5625\,g$ löslicher Stärke entsprechen, so lässt sich unter diesen Voraussetzungen aus dem Drehungsvermögen des Acetates für die darin enthaltene Stärke ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +289\cdot4°$ berechnen, welcher Wert sich zu dem direct bestimmten verhält wie 3 : 2.

Endlich sei noch über einige Moleculargewichtsbestimmungen berichtet, die mit dem Acetylderivat der löslichen Stärke ausgeführt worden sind. Leider ist die Übereinstimmung

derselben untereinander, wenigstens bei den ebullioskopisch ausgeführten, wohl wegen nicht vollständiger Dissociation zu gering, als dass man mehr sagen könnte, als dass dem in Rede stehenden Acetylproducte mindestens das acht- bis neunfache Moleculargewicht der empirischen Formel zukommt.

20·25 *g* Eisessig.

Substanzmenge	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
0·8737	0·075	2243
1·7876	0·146	2343

20·286 *g* Eisessig.

Substanzmenge	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
0·2596	0·045	3217
0·7820	0·060	2413

8·22 *g* Aceton.

Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·3132	0·017	3607
0·8190	0·042	3606

9·175 *g* Essigäther.

Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·2675	0·016	4756
1·1272	0·069	4647
2·2501	0·186	3441

2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure.

Für die Darstellung des bei dieser Einwirkung entstehenden alkohollöslichen Körpers hat sich auf Grund einiger Vorversuche folgende Acetylierungsvorschrift ergeben:

5 *g* feingepulverte, vacuumtrockene, lösliche Stärke werden in einem 50 cm^3 fassenden Erlenmayr-Kölbchen mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, durch Umschütteln in gleichmäßige Suspension gebracht und ein frisch bereitetes, etwas abgekühltes Gemisch von 3 cm^3 Anhydrid und 2 cm^3 concentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln zugefügt. Binnen

einer Minute steigt die Temperatur langsam bis auf etwa 75° und von da ab rasch bis auf 100 bis 111°, unter plötzlicher Lösung der suspendierten Stärke. Nachdem die Temperatur des flüssigen, rothbraunen Reactionsproductes allmählich bis auf 70 bis 80° gesunken ist, gießt man es in dünnem Strahle unter Umrühren in ein großes Volumen Wasser ein.

Fünf solcher Darstellungen, entsprechend 25 *g* löslicher Stärke, wurden nach dem Eingießen in dasselbe Gefäß mit Wasser gemeinsam in der Weise weiter verarbeitet, dass das ausgeschiedene Reactionsproduct anfänglich durch mehrmalige Decantation mit Wasser gewaschen, dann abgesaugt und mit destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Das lufttrockene Rohproduct wog 35 *g* = 140% der in Arbeit genommenen löslichen Stärke.

Diese 35 *g* wurden zum Zwecke der Reinigung in etwa 40 cm^3 Alkohol am Wasserbade gelöst, abgekühlt und die Mutterlaugen von den abgeschiedenen Krusten abgegossen. Dieser Vorgang des »Umkrystallisierens«, etwa fünfmal wiederholt, ergab nach dem Trocknen im Vacuum 16 *g* eines amorphen weißen Körpers, der, im Capillarrohre erhitzt, nach vorhergehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen und Zersetzung schmilzt (Fraction 1).

Durch weitere, etwa viermalige Wiederholung dieser Umfällung aus viel Alkohol wurden 6 *g* (Fraction 1 *a*) erhalten, die beim Erhitzen im Capillarrohre dasselbe Verhalten zeigten.

Die bei dieser zweiten Reinigung abgegossenen Mutterlaugen ließen nach dem Abdestillieren bis auf ein kleines Volum 4 *g* ausfallen (Fraction 1 *b*).

Von diesen beiden Fractionen wurde das optische Drehungsvermögen derart bestimmt, dass die im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körper im Messkölbchen in Essigäther gelöst und die erhaltenen Lösungen zur Bestimmung des Drehungswinkels verwendet wurden.

Fraction 1 *a*	Fraction 1 *b*
$c = 5 \cdot 1064$	$c = 1 \cdot 6384$
$l = 100\ mm$	$l = 200\ mm$
$\alpha = +7 \cdot 600°$	$\alpha = +4 \cdot 883°$
$[\alpha]_D = +148 \cdot 83°$	$[\alpha]_D = +149 \cdot 03°$

Die überaus befriedigende Übereinstimmung sowohl des optischen Drehungsvermögens, als auch der übrigen Eigenschaften dieser beiden Fractionen berechtigen zu dem Schlusse, dass sie beide der Hauptmenge nach einheitlich und identisch sind. Sie konnten daher vereinigt werden, um noch eine andere Reinigungsmethode versuchen zu können. Die vereinigten 10 *g* wurden noch viermal aus Alkohol umgefällt und dann in sehr wenig Essigäther gelöst. Diese concentrierte Lösung wurde aus einem Trichter, in dessen Halse sich sehr fest gestopfte Baumwolle befand, langsam (alle 2 Secunden 1 Tropfen) in Äther hineinfiltriert, der in eine weite Röhre von 90 *cm* Länge gefüllt war. Da der in Rede stehende Körper in Äther weit schwerer löslich ist als jener, welcher aus den alkoholischen Mutterlaugen von Fraction 1 und 1 *b* abzuscheiden war, worüber später noch einiges kurz mitgetheilt werden soll, so war von dieser Art der Reinigung ein guter Erfolg zu erwarten, insbesondere aber auch deshalb, weil sich dabei das Präparat, jedem hineinfallenden Tropfen entsprechend, feinflockig ausscheidet und als lockere Masse den Boden der Röhre bis zu beträchtlicher Höhe bedeckt. Nach dem Absaugen wurde wieder in wenig Essigäther gelöst und nochmals in der geschilderten Weise in Äther hineinfiltriert. Die abgesaugte und im Vacuum getrocknete Substanz wog 6 *g*; sie schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen.

Die in derselben Weise wie früher ausgeführte Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte:

$$c = 2\cdot 4992$$
$$l = 200\ mm$$
$$\alpha = +7\cdot 448^\circ$$
$$[\alpha]_D = +149\cdot 01^\circ$$

In der Übereinstimmung dieses mit den früheren Werten ist nur eine weitere Stütze für die schon gezogene Schlussfolgerung, die Einheitlichkeit des so erhaltenen Körpers betreffend, zu erblicken.

Die sämmtlichen vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, also die von Fraction 1 und 1 *b* übrig gebliebenen, gaben nach dem Abdestillieren beim Erkalten wieder eine Ausscheidung, die vacuumtrocken 6 *g* wog (Fraction 2). Das optische Drehungs-

vermögen wurde wie bei Fraction 1 bestimmt und ergab dafür den Wert von $[\alpha]_D = +142\cdot2°$.

Die allerletzte Mutterlauge schied nach dem Abdestillieren nichts mehr aus, sondern erst nach dem Eingießen in Wasser (Fraction 3) $[\alpha]_D = +117\cdot5°$.

Mit diesen Fractionen wurden weitere Reinigungsversuche nicht vorgenommen. Erwähnt sei nur, dass die letzte Fraction nach Behandlung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge in der Kälte, Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure, beim längeren Erwärmen mit Phenylhydrazin ein krystallisiertes Osazon lieferte, doch zu wenig, um sicher zu entscheiden, ob es das der Maltose oder das der Glucose sei.

Fraction 1. Der Körper, den wir als einheitlich erkannt haben, ist löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Essigäther, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther. In wässerigen Alkalien, insbesondere nach vorhergehendem Befeuchten mit Alkohol, löst er sich nach einiger Zeit, rascher beim Kochen, dann jedoch unter intensiver Gelbfärbung, und bei Gegenwart von Cuprisalzen fällt dabei rothes Kupferoxydul aus. Es ist asche- und schwefelfrei.

Die im Vacuum bei 75° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurde verbrannt. Es lieferten:

I. 0·2453 *g* derselben 0·4490 *g* CO_2 und 0·1247 *g* H_2O.
II. 0·2166 *g* derselben 0·3959 *g* CO_2 und 0·1091 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$
C	49·93	49·86	49·98
H	5·69	5·66	5·60

Zum Zwecke der Acetylbestimmung wurden gewogene Mengen dieses Körpers warm in Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit überschüssiger, kalter, circa $^5/_{10}$ normaler Kalilauge versetzt und Tags darauf zurücktitriert.

0·2284 *g* verbrauchten 23·7 *cm*³ $^1/_{10}$ normal KOH = 44·64% Acetyl.

Außerdem wurden Acetylbestimmungen auch in der Weise gemacht, dass circa 0·2 bis 0·3 *g* nach vorhergehendem

Befeuchten mit einigen Tropfen Alkohol mit 10 *cm*³ $^{2}/_{10}$ normaler Schwefelsäure in eine Bombe eingeschmolzen und 2 Stunden auf 120° erhitzt wurden. Danach war vollständige Lösung zu einer wasserklaren Flüssigkeit eingetreten. Aus der beim Zurücktitrieren sich ergebenden Menge $^{1}/_{10}$ normaler KOH berechnet sich die bei der Reaction entstandene Menge von Essigsäure, die in Cubikmeter ihrer $^{1}/_{10}$ normalen Lösung angegeben werden soll.

Substanzmenge	Entstandene $^{1}/_{10}$ normale Essigsäure	Acetyl in Procenten
0·2912 *g*	31·0 *cm*³	45·81
0·2300 *g*	23·3 *cm*³	43·59

Aus den bei der Verbrennung und Acetylbestimmung sich ergebenden Werten folgt, dass die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers ihren einfachsten Ausdruck wieder durch die Formel $C_6H_7O_5(C_2H_3O)$ findet, also dass er als ein Triacetylsubstitutionsproduct eines Körpers von der Formel $C_6H_{10}O_5$ aufzufassen ist, und dass er demnach dem schon besprochenen Triacetylderivate der löslichen Stärke isomer ist.

Bei fünf weiteren Darstellungen dieses Körpers, die, wie zuvor, gemeinsam weiter verarbeitet wurden, untersuchte ich, ob eine minder umständliche Reinigung auch ausreicht, um zu demselben Körper zu gelangen. Die dabei aus 25 *g* löslicher Stärke erhaltenen 35 *g* Rohproduct wurden nur viermal aus Alkohol umgefällt und die Essigätherlösung der letzten Ausscheidung nur einmal in der beschriebenen Weise in Äther hineinfiltriert. Dadurch wurden 15 *g* gereinigten Acetates erhalten, das, im Capillarrohre erhitzt, nach vorausgehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen schmolz.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte:

$$c = 2\cdot6028$$
$$l = 200\ mm$$
$$\alpha = +7\cdot7466°$$
$$[\alpha]_D = +148\cdot82°$$

Die Übereinstimmung der physikalischen Constanten des so erhaltenen Körpers mit den an Fraction 1 bestimmten berechtigt zu dem Schlusse, dass die zuletzt geübte Reinigung

ausreicht, um zu dem der Hauptmenge nach schon als einheitlich erkannten Acetate zu gelangen.

Bei einer dritten, ebenso wie die eben mitgetheilte, durchgeführten Darstellung lieferten 25 *g* lösliche Stärke 10 *g* gereinigtes Acetat, das mit den früher dargestellten identisch war, was namentlich aus seinem Drehungsvermögen hervorgeht:

$$c = 2\cdot0160$$
$$l = 200\ mm$$
$$\alpha = +5\cdot99°$$
$$[\alpha]_D = +148\cdot6°$$

Ein weiterer Unterschied dieses Acetates gegenüber dem der löslichen Stärke ist in seinem Moleculargewichte gelegen. Die Bestimmungen desselben erfolgten sowohl nach der kryoskopischen Methode in Eisessiglösung, als auch ebullioskopisch in Essigäther.

10·61 *g* Eisessig.

Substanzmenge	Erniedrigung	Moleculargewicht
0·2162	0·110°	723
0·4915	0·214°	844
0·7140	0·299°	877

10·82 *g* Essigäther.

Substanzmenge	Erhöhung	Moleculargewicht
0·3438	0·076°	1092
0·7195	0·126°	1379
1·0454	0·185°	1390

Aus dieser Versuchsreihe lässt sich durch graphische Extrapolation für unendliche Verdünnung der Wert von 840 ableiten.

Somit ließe sich aus diesen Versuchen mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass diesem Acetylproducte das dreifache Moleculargewicht der dafür festgestellten einfachsten Formel zukommt, da die gefundenen Werte dem aus der Formel berechneten von 864 innerhalb der möglichen Versuchsfehler nahekommen.

Um des Körpers habhaft zu werden, dessen Triacetylsubstitutionsproduct hier vorliegt, wurde letzteres mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Es sei aber gleich

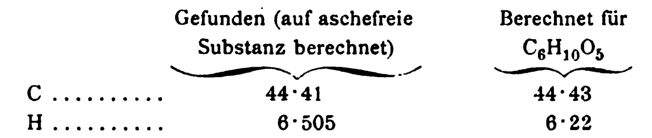
hier bemerkt, dass diese Verseifung nicht so glatt gelingt, wie beim Acetate der löslichen Stärke, weil der hier entstehende Körper, wie schon aus der früher erwähnten Gelbfärbung beim Kochen mit Alkalien zu ersehen ist, diesen gegenüber sehr empfindlich ist.

4 *g* Acetat wurden in soviel Alkohol heiß gelöst, dass beim Erkalten nur eine milchige Trübung entstand, und etwas mehr als die berechnete Menge einer circa halbnormalen alkoholischen Kalilauge zugefügt. Schon binnen wenigen Minuten kommt es zur Abscheidung eines flockigen Niederschlages, wobei die Temperatur etwas steigt. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit essigsäurehältigem Alkohol gewaschen, dann in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach sauer gemacht und in eine große Menge absoluten Alkohol hineinfiltriert, wobei es zur Abscheidung eines feinflockigen Niederschlages kommt, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Wasser; seine Lösung färbt sich mit Jod weinroth, während sich das Acetat, sowie jenes der löslichen Stärke mit Jod nicht färbt. Es gelang nicht, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung irgendeine schwerlösliche Verbindung abzuscheiden.

0·1997 *g* des im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Verseifungsproductes lieferten bei der Verbrennung 0·0032 *g* Asche = 1·68% und 0·3037 *g* CO_2 und 0·1084 *g* H_2O.

In 100 Theilen:



	Gefunden (auf aschefreie Substanz berechnet)	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44·41	44·43
H	6·505	6·22

Bei der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergaben sich für den bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körper folgende Werte, bezogen auf aschefreie Substanz:

$$c = 2·1486$$
$$l = 200\ mm$$
$$\alpha = +8·0356°$$
$$[\alpha]_D = +187·0°$$

Nach den mitgetheilten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass es sich hier um ein Dextrin, und zwar um ein Erythrodextrin handelt, dass sonach das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure entstehende und durch entsprechende Reinigung isolierte Acetat ein Triacetylsubstitutionsproduct eines Dextrins ist.

In einem anderen Verseifungsversuche, bei welchem bei sonst gleichartigen Bedingungen die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge nur etwa anderthalb Stunden gewährt hat, gab das Reactionsproduct folgende Werte bei der Bestimmung der specifischen Drehung:

$$c = 1\cdot9693$$
$$l = 200\ mm$$
$$\alpha = +7\cdot09°$$
$$[\alpha]_D = +180\cdot01°$$

Mehrere andere Verseifungsversuche hingegen, die von den angegebenen nicht weit abwichen, ergaben niedrigere Werte für die specifische Drehung, die ich hier nur in ihren Endwerten angeben will. Die wässerigen Lösungen sämmtlicher Verseifungsproducte färbten sich mit Jod weinroth.

$$[\alpha]_D = +175\cdot7°$$
$$[\alpha]_D = +173\cdot3°$$
$$[\alpha]_D = +168\cdot0°$$

Diese geringe Übereinstimmung hat wohl nur in der Empfindlichkeit dieses Dextrins Alkalien gegenüber seinen Grund, was in einem besonderen Versuche noch dadurch erhärtet werden konnte, dass in einer wässerigen, freie Natronlauge enthaltenden Lösung dessen Drehungsvermögen nach Ablauf mehrerer Stunden bestimmt wurde. Diese Lösung zeigte nach Ablauf von:

4 Stunden ....$[\alpha]_D = +150\cdot7°$

20 Stunden ....$[\alpha]_D = +141\cdot8°$

28 Stunden ....$[\alpha]_D = +136\cdot7°$

An dieser Stelle mag auch die Bemerkung Platz finden, dass alle hier beschriebenen Körper sonst keine Änderung ihres specifischen Drehungsvermögens zeigen, die von der Zeit, die nach Bereitung der Lösungen verstrichen ist, abhängig wäre.

Ich bin daher geneigt, die bei der Verseifung des Acetates erhaltenen Dextrine mit dem höheren Drehungsvermögen (+187·0° und +180·01°) für die reineren, durch die Einwirkung von alkoholischem Kali weniger veränderten anzusehen. Dafür sprechen auch die bei der Verbrennung erhaltenen, mit den berechneten Werten gut übereinstimmenden Zahlen und der Umstand, dass diese beiden höheren Werte für das Drehungsvermögen der Verseifungsproducte sich zu dem Drehungsvermögen, welches sich aus dem des Acetates berechnen lässt (265°), in einem dem Verhältnisse von 2:3 sehr nahekommenden Verhältnisse stehen, ähnlich wie wir es bei der löslichen Stärke schon gesehen haben, worin ich nicht nur einen bloßen Zufall, sondern viel eher die Andeutung einer noch aufzuklärenden Gesetzmäßigkeit zu erblicken geneigt bin.

Eine weitere Eigenthümlichkeit dieses Dextrins ist sein Reductionsvermögen. Für die Bestimmungen desselben wurde nicht das isolierte Verseifungsproduct, sondern das reine Acetat verwendet. Da 1 *g* Dextrin 1·7777 *g* Acetat entsprechen, so wurde, um für die Bestimmung eine annähernd einprocentige Dextrinlösung zu erhalten, ungefähr 1·7 *g* Acetat in einen Messkolben zu 100 cm^3 eingewogen, mit Alkohol befeuchtet und mit überschüssiger 20procentiger Natronlauge unter Umschütteln in der Kälte verseift, nach erfolgter Lösung bis zur Marke verdünnt und der Wirkungswert dieser Lösung gegenüber Fehling'schem Gemische geprüft. Schon bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, dass dieser sehr gering ist; zu diesen Bestimmungen kamen daher stets höchstens 5 cm^3 Fehling'scher Lösung in Anwendung; ich möchte daher trotz der guten Übereinstimmung der gefundenen Werte ihnen aus diesem Grunde doch nicht etwa jenes Gewicht beilegen, wie etwa jenen für das optische Drehungsvermögen.

	Acetat in 100 cm^3 Lösung	5 cm^3 Fehling'sche Lösung brauchten zur Reduction	Reductionsvermögen in Procenten desjenigen der Glucose
Nr. 1....	1·8004 *g*	19·1 cm^3	12·30
Nr. 2....	1·7550 *g*	19·5 cm^3	12·34
Nr. 3....	1·5650 *g*	26·0 cm^3	12·77

Die Bestimmungen Nr. 1 und Nr. 2 sind mit einem Acetate derselben Darstellung ausgeführt, Nr. 3 hingegen mit einer anderen Darstellung. Während in den beiden ersten Fällen die Bestimmung sofort nach erfolgter Lösung ausgeführt wurde, blieb Nr. 3 drei Tage noch stehen, und doch hat sich das Reductionsvermögen unter der Einwirkung überschüssiger Natronlauge so gut wie gar nicht geändert, während das optische Drehungsvermögen derselben Lösung, wie schon mitgetheilt, schon nach Ablauf weniger Stunden eine wesentliche Abnahme zeigte.

Weiters sei noch über einen Versuch berichtet, in welchem zur Bestimmung des Reductionsvermögens ein Acetat in Verwendung kam, welches durch nur zweimaliges Umfällen des Rohproductes aus Alkohol gereinigt worden war. Die beiden Bestimmungen ergaben: 26·9% und 26·42% des Reductionsvermögens der Glucose, woraus zu folgern ist, dass nur zweimaliges Umfällen aus Alkohol zur Reinigung dieses Körpers nicht hinreicht, und dass das Reductionsvermögen, ähnlich wie das Drehungsvermögen zur Beurtheilung der Reinheit dieses Triacetyldextrins herangezogen werden könnte.

Auf Grund der beobachteten Eigenschaften dieses Dextrins fällt es schwer, es mit einem derjenigen zu identificieren, welche in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie angeführt sind, hauptsächlich wohl deshalb, weil nicht bei allen schon beschriebenen Körpern dieser Art Drehungs- und Reductionsvermögen gleichzeitig bestimmt und angegeben wurden. Am nächsten dürfte es jedoch jenem stehen, welches Syniewski[1] vor zwei Jahren aus Stärkekleister durch Einwirkung von Malzauszug gewonnen und isoliert hat. Er selbst gibt zwar an, dass es noch unrein gewesen sei; es kommen jedoch das optische Drehungsvermögen und das Reductionsvermögen dieses Präparates meinem Verseifungsproducte doch so nahe, dass an dieser Stelle davon Erwähnung gethan werden soll. Syniewski bestimmte: $\alpha_D^{20} = +179 \cdot 6°$, und das Reductionsvermögen zu 17·65% jenes der Maltose.

---

[1] Syniewski, Liebig's Annalen, 1899, Bd. 309, S. 301.

Seite

Wenzel F., Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens . 815
Zink J., Zur Kenntnis der Naphthalaldehydsäure 818
Jolles A., Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper. (II. Mittheilung) 823
Pollak J., Notiz über das Cotoin 828
— und *Solomonica M.*, Über die Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers 834
Skraup Zd. H. und *König J.*, Über die Cellobiose 843
— und *Kremann R.*, Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose 869
Pregl F., Über die Acetylierung von löslicher Stärke 881

Preis des ganzen Heftes: 4 K 40 h = 4 Mk. 40 Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abtheilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. VIII. UND IX. HEFT.

JAHRGANG 1901. — OCTOBER UND NOVEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. und 9. Heftes October und November 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XIX. Sitzung vom 10. October 1901: Übersicht 901

Franke A., Über ein dem Pinakon isomeres Glycol aus Aceton . . 906
Kaufler F., Über aromatische Polycarbylamine 912
Smolka Al. und *Halla Ed.*, Über α- und β-Naphtylbiguanid . . . 922

XX. Sitzung vom 17. October 1901: Übersicht 941

Skraup Zd. H. und *Zwerger R.*, Über die Oxydation von α-*i*-Cinchonin 943
— Über einige physikalische Eigenschaften von α- und β-*i*-Cinchonin. (Mit 2 Textfiguren) 957
— Notiz über Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin 963
Kaufler F., Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen 965
Michel K. und *Spitzauer K.*, Untersuchungen über die Trimethylpentanolsäure 969
— — Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd 979
Nowak A. K., Über Paraldol und zähflüssiges Acetaldol. (Mit 2 Textfiguren) 1000

XXI. Sitzung vom 24. October 1901: Übersicht 1006
XXII. Sitzung vom 7. November 1901: Übersicht 1011

Bodart A., Über Heptacetylchlormilchzucker 1013
Kohn M., Über das Oxim des Diacetonamins und das 2,4-Diamino-2-Methylpentan 1021

XXIII. Sitzung vom 14. November 1901: Übersicht 1034
XXIV. Sitzung vom 21. November 1901: Übersicht 1035

Götz R., Über die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol 1037
Foerg R., Über die Heptacetylchlormaltose 1054
Meyer H., Über Arecolin und Arecaïdin 1061

Preis des ganzen Heftes: 2 K 50 h = 2 Mk. 50 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. I, Heft I bis IV (Jänner bis April 1901). — Abth. II. a, Heft IV (April 1901). — Abth. II. b., Heft II bis IV (Februar bis April 1901); Heft V (Mai 1901). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXII, Heft VI (Juni 1901); Heft VII (Juli 1901).

Der Vorsitzende, Herr Präsident Prof. E. Sueß, begrüßt die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien und heißt das neueintretende w. M. Herrn Prof. Dr. Victor Uhlig herzlich willkommen.

Der Vorsitzende gedenkt ferner des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 9. September l. J. in Wien erfolgte Ableben des w. M. der philosophisch-historischen Classe, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Tomaschek, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, verliest eine Note des Curatoriums der kaiserlichen Akademie vom 19. September l. J., worin die Allerhöchste Bestätigung der diesjährigen Wahlen der Akademie mitgetheilt wird.

Das Executiv-Comité des I. ägyptischen medicinischen Congresses in Cairo übersendet eine Einladung zu der am 14. December 1902 stattfindenden Versammlung.

Der Festausschuss der Naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg übersendet eine Einladung zu dem am 26. und 27. October d. J. stattfindenden 100jährigen Stiftungsfeste der Gesellschaft.

Herr Heinrich Friese in Innsbruck übersendet die beiden Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: »Die Bienen Europas.« Theil VI.

Herr Dr. Fridolin Krasser in Wien dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Förderung seiner botanischen Studien über fossile Pflanzen.

Von dem Leiter der botanischen Forschungsreise nach Brasilien, dem w. M. Herrn Prof. R. v. Wettstein, sind zwei weitere Berichte über die Arbeiten dieser Expedition eingelaufen.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt das 1. Heft des IV1. Bandes der im Auftrage der Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, mit Einschluss ihrer Anwendungen« vor.

Der Secretär theilt mit, dass das c. M. Herr Hofrath J. v. Radinger seine in der Sitzung vom 11. October 1900 vorgelegte Arbeit »Der Äther und das Licht« zurückgezogen hat.

Der Secretär legt ferner folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »Die Erdbeben Polens. Des historischen Theiles I. Abtheilung«, von Herrn Prof. Dr. W. Láska in Lemberg.

II. »Weitere Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. I. Mittheilung: Verhalten der Gelatine«, von den Herren Dr. Wolfgang Pauli und Dr. Peter Rona in Wien.

III. »Beweis des fünften Postulates Euklids«, von Herrn Prof. P. Raimund Fischer in Braunau in Böhmen.

Das c. M. Herr Prof. Rudolf Hoernes in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

I. »Erdbeben und Stoßlinien Steiermarks«.
II. »Neue Cerithien aus der Formengruppe der *Clava bidentata* (Defr.) Grat. von Oisnitz in Mittel-Steiermark nebst Bemerkungen über die Vertretung dieser Gruppe im Eocän, Oligocän und Miocän (in mediterranen und sarmatischen Schichten)«.

Das w. M. Herr Hofrath L. Pfaundler in Graz übersendet eine Arbeit von Herrn Dr. Karl Przibram, betitelt: »Photographische Studien über die elektrische Entladung«.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Prag von den Herren Prof. Alois Smolka und Ed. Halla, betitelt: »Über α- und β-Naphtylbiguanid«.

Herr Dr. Karl Kellner in Wien übersendet ein Paket, enthaltend Muster zu seinem in der Sitzung am 5. November 1896 überreichten versiegelten Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift trägt: »Experimenteller Beweis über die Verwandelbarkeit der sogenannten Grundstoffe«

Das w. M. Herr Prof. Fr. Exner legt eine Arbeit des Herrn Prof. Dr. Egon Ritter v. Oppolzer in Innsbruck vor, welche den Titel führt: »Zur Theorie der Scintillation der Fixsterne«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben legt das von der Verlagsbuchhandlung A. Hölder in Wien der kaiserlichen Akademie geschenkweise überlassene II. Heft des XIII. Bandes der »Arbeiten aus den zoologischen Instituten der Universität Wien und der zoologischen Station in Triest« vor.

Herr Dr. Franz Schaffer in Wien überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Neue geologische Studien im südöstlichen Kleinasien«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albert Ier, Prince souverain de Monaco, Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht. Fascicules XIX, XX.

Astronomical Laboratory at Groningen, Publications, Nr. 5, 8. Edited by Prof. J. C. Kapteyn. Groningen, 1900. 4°.

Brühl Jul. Wilh., Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie. VIII. Bd.: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie, VI. Theil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edward Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig, 1901, 8°.

Comstock Charles Worthington, The application of Quaternions to the Analysis of internal stress. Denver, 1901. 8°.

Cyon E., v., Die physiologischen Grundlagen der Geometrie von Euklid. Eine Lösung des Raumproblems. Bonn, 1901. 8°.

— Die physiologischen Verrichtungen der Hypothese. Bonn, 1900. 8°.

Deutsche akademische Vereinigung zu Buenos Aires. Veröffentlichungen, Bd. I, Heft IV, Heft V. 8°.

Duport M. H., Mémoire sur la loi de l'attraction universelle. Dijon, 1901. 8°.

Goppelsroeder Friedrich, Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen mit dem Schlusscapitel: Das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Basel, 1901. 8°.

Genna Pietro, Calcolo del Π col metodo dei triangoli inscritti. Marsala, 1901. 8°.

Jamshedji Edalji B. A. B. Sc., Reciprocally related figures and the property of equianharmonicity. Ahmedabad, 1901. 8°.

Niederösterr. Landesausschuss, Bericht über die Amtswirksamkeit vom 1. Juli 1899 bis 30. Juni 1900. VI. Gesundheitswesen, Landes-Wohlthätigkeitsanstalten, Militäreinquartierung und Vorspann. Referent Leopold Steiner. Wien, 1900. 8°.

Museum of the Brooklyn Institute of Arts and Sciences Science Bulletin, Vol. I, Nr. 1. 8°.

Niedenzu Franz, Arbeiten aus dem botanischen Institute des kgl. Lyceum Hosianum in Braunsberg, Ostpreußen: I. De genere Byrsonima. 4⁰.

Schlütter Wilhelm, Schwingungsart und Weg der Erdbebenwellen. I. Theil: Neigungen. Göttingen, 1901. 8⁰.

Sixta Václav, Dr., Über die morphologische Bedeutung der *Monotremata (Sauromammalia)*, *Ornithorhynchus* und *Echidna*. Hohenmauth, 1901. 8⁰.

Sperber Joachim, Dr., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet. Zweiter Theil. Zürich, 1901. 8⁰.

Sresnewsky B., Dr., Geschützte Rotationsthermometer. Beitrag zur Frage über die Ermittlung der wahren Lufttemperatur. Jurjew, 1901. 8⁰.

Stiatessi Raffaelo, Spoglio delle osservazioni sismiche dal 1 Novembre 1900 al 31 Luglio 1901. Mugello, 1901. 8⁰.

Technische Hochschule in Karlsruhe, Verschiedene Inauguraldissertationen und Programm.

Universidad de La Plata, Publicaciones, Facultad de Ciencias Fisico-matemáticas, Nr. 1, Julio 1901. 8⁰.

University of Missouri, The University of Missouri Studies. Volume I, Number I. Groß-8⁰.

Vallot J., Annales de l'Observatoire météorologique physique et glaciaire du Mont Blanc. Tome IV, Tome V. Paris, 1901. 4⁰.

Vámossy Stephan, v., Dr., Beiträge zur Geschichte der Medicin in Pressburg. Pressburg, 1901. 8⁰.

Wild H., Über den Föhn und Vorschläge zur Beschränkung seines Begriffes. Zürich, 1901. 4⁰.

Über ein dem Pinakon isomeres Glycol aus Aceton

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Aceton wird bekanntlich unter dem Einflusse von Alkalien zum großen Theile in Mesityloxyd umgewandelt, ein Vorgang, welcher der Condensation gesättigter Aldehyde zu ungesättigten mit der doppelten Kohlenstoffanzahl offenbar gleichgeartet ist. Bei der letzteren Reaction wurde durch die Arbeiten Lieben's[1] und seiner Schüler experimentell nachgewiesen, dass immer der Bildung des ungesättigten Aldehydes eine Aldolcondensation vorangehe. Demnach war anzunehmen, dass auch Aceton durch Alkalien vorerst in ein Ketol umgewandelt werde, welches Ketol dann unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Keton — Mesityloxyd — übergehe.

Experimentell bestätigt wurde diese Annahme erst durch die Versuche Koeliechen's,[2] da derselbe zeigen konnte, dass Aceton immer — ob im völlig reinen Zustande oder nicht[3] —

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 193.

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, XXXIII, 131.

[3] Heintz hatte wohl gezeigt, dass unreines Aceton bei der Behandlung mit Natronlauge kleine Mengen von Diacetonalkohol liefere (A. 169; 117) und dass der letztere durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Mesityloxyd übergeführt werden könne (A. 178, 352). Es gelang ihm aber nicht, aus reinem Aceton den Diacetonalkohol zu erhalten, so dass es nach seinen Versuchen den Anschein hatte, dass derselbe (Polyaceton) schon dem unreinen Ausgangsproducte beigemengt war und nicht erst durch die Einwirkung der Natronlauge entstand.

durch Natronlauge in der Kälte zum Theile in das entsprechende Ketol, den schon von Heintz beschriebenen Diacetonalkohol, umgewandelt werde, dass also auch Aceton zunächst aldolartige Condensation erleide:

$$CH_3.CO.\overset{\frown}{CH_3+}CO.CH_3 = CH_3.CO.CH_2.COH.CH_3$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\; \dot{}\,CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \dot{}\,CH_3$$

Nachdem dies festgestellt war, schien es nicht ausgeschlossen, dass Aceton auch bei der Überführung in Pinakon (durch Reduction mit Natrium in Pottaschelösung) zunächst — zum Theile wenigstens — durch die bei der Reaction entstehende Natronlauge in Diacetonalkohol umgewandelt werde, und dass erst an diesem die Reduction zu dem Glycol $C_6H_{14}O_2$ (Pinakon) sich vollziehe:

$$[CH_3.CO.CH_2.\underset{\dot{}\;CH_3}{COH}.CH_3+H_2 = CH_3.CHOH.CH_2.\underset{\dot{}\;CH_3}{COH}.CH_3]$$

unter welcher Voraussetzung das Pinakon nicht wie bisher als 1,2-Glycol, sondern als 1,3-Glycol anzusprechen wäre.

Dieser Verlauf der Reduction gewann bei dem Vergleich mit dem Verhalten des Isobutyraldehydes (und andere Aldehyde) gegen alkalische Reductionsmittel an Wahrscheinlichkeit. Derselbe gibt beim Behandeln mit alkoholischem Kali neben Isobuttersäure einen zweiwertigen Alkohol (Octoglycol); und es hat sich gezeigt, dass hiebei zunächst Aldolcondensation[1] eintrete, dass also die Reduction nicht durch Verkettung zweier Aldehydmolecüle im Sinne der Gleichung (analog der Pinakonbildung aus Aceton):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CHO \\ (CH_3)_2.CH.CHO\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CHOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2.CH.CHOH,\end{matrix}$$

sondern in folgender Weise verlaufe:

---

[1] Lieben, Monatshefte für Chemie, XVII, 72; Franke, Ebenda, 85.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}.CHO + H_2 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}.CH_2OH$$

dass demnach dem hiebei entstehenden Glycol, welches übrigens in seinen Eigenschaften, sowie im chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit dem Pinakon aus Aceton aufweist, die Constitution eines β-Glycols zukomme.

Da außerdem alle bisher beobachteten Umsetzungen des Pinakons[1] auch mit der oben angegebenen Constitution eines β-Glycols in Einklang zu bringen sind und da fernerhin bei mehreren β-Glycolen[2] der Pinakolinbildung ähnliche Umlagerungen beobachtet wurden, schien es mir geboten, für das Pinakon auch die Constitution eines β-Glycols in Betracht zu ziehen, und ich suchte daher zwischen den beiden möglichen Formeln

$$\overset{\text{I.}}{(CH_3)_2.COH-COH(CH_3)_2}, \quad \overset{\text{II.}}{CH_3.CHOH.CH_2.COH.(CH_3)_2}$$

eine Entscheidung zu treffen.

Zu diesem Zwecke unterwarf ich den Diacetonalkohol in vollkommen neutraler Lösung[3] der Reduction. Das hiebei gewonnene Glycol, dem zweifellos die oben für das Pinakon als möglich angegebene Constitution (II) eines β-Glycols zukommt, erwies sich — wie ich gleich jetzt erwähne — vom Pinakon deutlich verschieden, woraus hervorgeht, dass dem letzteren die bisher zugeschriebene Constitution eines α-Glycols

[1] Auch die für die Constitution des Pinakons als beweisend geltende Synthese aus Dimethylisopropylcarbinol (Pawlow, B. B. 11, 513; Ch. C. 1878, 338) schließt die angegebene Constitution eines β-Glycols nicht aus.

[2] Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, XXI, 301; Hackhofer, XXII, 105; Schmalzhofer, XXI, 682.

[3] Durch verdünnte Lauge wird Diacetonalkohol in Aceton gespalten (Kocliechen, l. c.).

(I) zukomme, und dass bei der Entstehung des Pinakons aus Aceton trotz der anwesenden Natronlauge intermediäre Bildung von Diacetonalkohol nicht stattfindet.

Reduction des Diacetonalkohols.

(Darstellung des Glycols $C_6H_{14}O_2$.)

Der Diacetonalkohol wurde nach der Angabe von Koeliechen[1] dargestellt und nach einmaliger Destillation unter Atmosphärendruck,[2] wobei er bei einer Temperatur um 165° übergieng, zur Reduction verwendet.

30 *g* wurden in ungefähr einem halben Liter Wasser gelöst und mit einem großen Überschuss (aus 50 *g* Aluminiumblech) von Aluminiumamalgam[3] nach und nach versetzt. Nach mehreren Tagen war das Aluminiumamalgam aufgebraucht und reichlich Aluminiumhydroxyd ausgeschieden. Da eine Trennung von demselben durch Filtration sich als unmöglich erwies, wurde die gesammte Flüssigkeitsmenge sammt dem Niederschlag im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug nach Verjagung des Äthers destilliert. Von 190 bis 194° (Druck 740 *mm*) gieng das neue Glycol als wasserhelle, nicht gerade leicht bewegliche Flüssigkeit über.

Bei der Analyse ergaben 0·2800 *g* Substanz 0·2969 *g* Wasser und 0·6232 *g* Kohlensäure, i. e. 0·03299 *g* H und 0·1699 *g* C oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·78	11·87
C	60·70	61·02

[1] Zeitschrift für physikal. Chemie, XXXIII, 131; die Darstellung des Diacetonalkohols wird durch Anwendung von bei Zimmertemperatur völlig gesättigter Natronlauge wesentlich vereinfacht, da sich dann beim Abkühlen fast alles Natriumhydroxyd in fester Form ausscheidet und leicht von der Flüssigkeit getrennt werden kann.

[2] Hiebei zerfällt er zum Theil in Aceton, so dass ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden konnte.

[3] Dasselbe wurde durch Schütteln von Aluminiumblechstreifen mit Quecksilber und Kalilauge hergestellt und vom anhaftenden Alkali durch Waschen vollständig befreit.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Methode Bleier-Kohn[1] ergaben:

I. 0·0161 *g* Substanz, im Xyloldampf bei vermindertem Drucke (circa 30 *mm*) vergast, eine Druckerhöhung von 183·5 *mm* (Paraffinolmanometer).

II. 0·0263 *g* gaben unter gleichen Umständen eine Erhöhung von 295 *mm*.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Cymol gleich 1340 *mm*):

Gefunden		Berechnet für $C_6H_{14}O_5$
I	II	
117·7	119·5	118

Dem Körper kommt demnach die erwartete Formel $C_6H_{14}O_2$ zu. Über seine Constitution kann kein Zweifel bestehen: Er ist seiner Entstehungsweise nach als Methyl-2-Pentandiol-2,4 zu bezeichnen.

Das neue Glycol besitzt einen nicht unangenehmen, dem des Pinakons sehr ähnlichen Geruch, löst sich in Wasser, Alkohol und Äther und wird selbst beim Abkühlen auf —20° nicht fest. Das specifische Gewicht — bezogen auf Wasser von derselben Temperatur — desselben beträgt 0·9231. (Bestimmt mittels Densimeter bei 22° C.)

Zum Nachweise der beiden Hydroxylgruppen wurde ein

Diacetat

hergestellt. 8 *g* Glycol wurden mit ungefähr der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Bei der darauffolgenden Destillation gieng zunächst das unveränderte Anhydrid und dann von 200 bis 210° das enstandene Diacetat über. Dasselbe wurde noch einmal unter gewöhnlichem Drucke destilliert (Hauptfraction 208 bis 210°) und dann unter vermindertem Drucke (12 *mm*), wobei fast alles bei einer Temperatur von 95° übergieng.

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 619.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn ergaben:

I. 0·0320 *g* eine Druckerhöhung von 245 *mm*.
II. 0·0166 *g* eine Druckerhöhung von 129 *mm*.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin 1490 *mm*):

Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$
I	II	
194·6	192	202

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel erhielt ich etwas zu hohe Zahlen (gefunden: Acetyl 46·2% und 46·8%; berechnet 42·6%), die wohl so zu erklären sind, dass trotz der wiederholten Destillation noch immer kleine Mengen Essigsäureanhydrid dem Diacetat beigemengt waren.

Das Diacetat stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von — namentlich in Verdünnung — angenehm esterartigem Geruche dar.

Die Nichtidentität des aus Diacetonalkohol erhaltenen Glycols, welche schon durch die deutlich verschiedenen physikalischen Eigenschaften sichergestellt ist, wird durch das Verhalten des neuen Glycols gegen Schwefelsäure bestätigt. Während Pinakon schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Pinakolin liefert, wird das isomere Glycol unter gleichen Bedingungen fast nicht angegriffen, es bleibt sogar beim mehrstündigen Erhitzen mit 30procentiger Schwefelsäure auf 120° im Rohre zum großen Theile unverändert.

Über aromatische Polycarbylamine

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Schon A. W. Hofmann hat in seiner ersten Abhandlung[1] »Über eine neue Reihe der Homologen der Cyanwasserstoffsäure« Untersuchungen über die Einwirkung von Chloroform und Kali auf Polyamine in Aussicht gestellt. Es scheinen jedoch diese Arbeiten nicht zur Isolierung eines mehrfachen Carbylamins geführt zu haben. Seitdem haben ferner Grassi-Cristaldi und Lambardi[2] Chloroform und Kali auf Phenylendiamin reagieren lassen, jedoch gelang es ihnen nicht, die Bildung eines Dicarbylamins zweifellos darzuthun, indem das Product, welches sie aus dem *p*-Phenylendiamin erhielten, bei der Analyse im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt Differenzen von circa 2% gegenüber einem Dicarbylamin aufwies und außerdem geruchlos war. Nach ihrer Annahme hatten sie ein verunreinigtes Polymeres des *p*-Phenylendicarbylamins in Händen.

Es erschien mir nun von Interesse, sicher festzustellen, ob es möglich wäre, mehrere so reactionsfähige Gruppen, wie es der Isocyanrest ist, in den Benzolkern einzuführen, und ob in diesem Falle nicht eine Condensation zwischen den Isocyangruppen — sei es zwischen jenen verschiedener Molecüle oder intramolecular — stattfände. Aus den nachstehenden Beobachtungen, die zum Theil auszugsweise veröffentlicht sind,[3] geht

[1] Ann. Chem., 144, 114.
[2] Gazz. chim., 25, 224.
[3] B., 34, 1577.

hervor, dass es gelingt zweifache Carbylamine darzustellen, dass dies unbeständige und sehr leicht zersetzliche Körper sind, welche jedoch als echte monomoleculare Carbylamine aufzufassen sind.

Der Grund, weshalb das bisherige Verfahren der Carbylamindarstellung bei den Polyaminen zu keinem Resultate geführt hat, liegt in der großen Zersetzlichkeit der entstehenden Körper, welche durch das siedende alkoholische Kali zerstört werden. Um diesem Umstande zu entgehen, müssen die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen derart gewählt werden, dass ein sehr bedeutender Überschuss von Chloroform zugegen ist, in dem sich das gebildete Carbylamin löst, während kein alkoholisches Kali verwendet werden darf, sondern eine concentrierte wässerige Kalilauge, der 20 bis 40% Alkohol beigemischt werden. Setzt man mehr Alkohol zu, so verläuft die Reaction zwar rascher, jedoch vermindern sich Ausbeute und Reinheit des entstandenen Carbylamins. Bei allzu geringem Alkoholzusatz hingegen verläuft die Reaction so träge, dass bei dem erforderlichen langen Erhitzen ebenfalls eine Verschlechterung der Ausbeute eintritt.

Unter vortheilhaften Mengenverhältnissen, z. B. bei Anwendung von 15 *g* Diamin, 100 *g* Kaliumhydroxyd in 200 *g* Wasser, 40 cm^3 Alkohol und 300 *g* Chloroform ist die Reaction nach zwei- bis fünfstündigem Kochen beendigt, was man daran erkennt, dass die Abscheidung von Chlorkalium nur mehr langsam erfolgt. Nach dem Abkühlen wird die Chloroformschichte abgehoben, mit Äther versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gut gewaschen, solange sich diese noch färbt. Wendet man statt der Schwefelsäure Salzsäure an, wie dies z. B. Nef[1] vorschreibt, so erhält man ein etwas unreineres Product, was von der größeren Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in Äther herrühren dürfte. Nachdem der Äther gründlich mit Wasser gewaschen ist, wird er mit Chlorcalcium getrocknet, da die Carbylamine im feuchten Zustande leichter zersetzlich sind. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleiben die Carbylamine in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, die in der

[1] Ann., 270, 275.



Regel noch mit etwas öliger Substanz durchtränkt sind, von der sie durch Aufstreichen auf Thonplatten und Auswaschen mit Ligroin befreit werden. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus Benzol oder verdünntem Alkohol.

Die untersuchten Carbylamine sind sämmtlich Körper von ungemein widerlichem und ekelerregendem Geruch und äußerst bitterem, nachhaltigem Geschmack.

p-Phenylendicarbylamin.

Gelbe, im reinsten Zustande nahezu weiße Krystalle, die sich beim Liegen an der Luft dunkel färben; aus Äther und Chloroform scheidet sich der Körper beim Abdestillieren in dicken Nadeln aus, beim langsamen Abdunsten oder Abkühlen einer heißen Benzollösung erhält man ihn in Platten, deren Messung ich der Güte des Herrn Hofrath v. Lang verdanke; er schreibt darüber wie folgt:

Die Krystalle scheinen triklinisch zu sein. Sie haben die Gestalt rhomboidischer Tafeln, in denen das Flächenpaar (101) an den Rändern durch das Flächenpaar (010) und das sehr abgerundete Paar ($\bar{1}10$) begrenzt ist. Eine ausgezeichnete Spaltungsfläche geht parallel (001). Für die krystallographischen Elemente wurde gefunden:

$$\xi = 87° \, 42' \qquad \eta = 105° \, 15' \qquad \xi = 107° \, 38'$$

$$a : b : c = 0 \cdot 8489 : 0 \cdot 9571 : 1.$$

Diese Resultate sind aber wegen der schlechten Beschaffenheit der angegebenen Flächen nur approximativ; möglicherweise ist selbst das Krystallsystem falsch bestimmt und durch das monokline zu ersetzen.

Das Carbylamin hat keinen Schmelzpunkt; bei 140° beginnt es sich zu schwärzen. Hiebei tritt unter Verkohlung schon eine theilweise Umlagerung in das entsprechende Cyanid ein. Es ist leicht löslich in Äther, heißem Benzol und Chloroform, weniger in kaltem, löslich in Xylol, unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und in heißem Wasser.

I. 0·1853 *g* Substanz ergaben 0·5084 *g* Kohlensäure und 0·0398 *g* Wasser.
II. 0·2066 *g* Substanz ergaben 0·5649 *g* Kohlensäure und 0·0690 *g* Wasser.

III. 0·1646 *g* Substanz ergaben 32·2 *cm*³ Stickstoff bei 16° und 741 *mm*.
IV. 0·1223 *g* Substanz ergaben 22·5 *cm*³ Stickstoff bei 15° und 745 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_4N_2$
	I	II	III	IV	
C	74·82	74·57	—	—	74·93
H	2·39	3·70	—	—	3·15
N	—	—	22·62	21·11	21·92

Zur Entscheidung, ob eine polymere Modification des Carbylamins vorlag, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung durch die Siedepunktserhöhung in Äther nach Beckmann vorgenommen.

Angewendete Substanz .... 0·3545 *g*
Gewicht des Äthers ....17·16 *g*
Siedepunktserhöhung .... 0·379°
Constante für Äther..............21·1

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4N_2$
Moleculargewicht	115	128

Es hat somit keine Polymerisation stattgefunden.

Dass hier thatsächlich ein echtes Isonitril vorliegt, wurde ferner durch die Addition von Brom und durch die Umlagerung in das Nitril erwiesen.

_p_-Phenylendicarbylamintetrabromid.

Das Bromadditionsproduct des Carbylamins wird durch Versetzen der ätherischen Carbylaminlösung mit einer frisch bereiteten Lösung von trockenem Brom in Äther dargestellt. Hiebei erfolgt ein sofortiges Verschwinden der Bromfärbung, solange noch Carbylamin vorhanden ist, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleiben lange, glasglänzende, farblose Nadeln, die durch Verreiben mit wenig Äther und Aufstreichen auf Thonplatten gereinigt werden, und auch aus viel heißem Äther, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 137 bis 138°.

I. 0·2528 *g* Substanz ergaben 13·3 *cm*^{3} Stickstoff bei 18° und 751 *mm*.
II. 0·3350 *g* Substanz ergaben 0·5587 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4N_2Br_4$
	I	II	
N	6·12	—	6·27
Br	—	70·96	71·40

Am Lichte tritt eine langsame Zersetzung ein, die Krystalle färben sich violett, und die Analysen ergeben dann ein beträchtliches Minus an Brom.

Beim Kochen mit absolutem Methylalkohol wird Brom abgespalten, und es entsteht ein bei 270° noch nicht schmelzender in Äther unlöslicher Körper, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch mit Anilin reagiert das Bromproduct beim Kochen; allein auch hier gelang die Reinigung des Reactionsproductes nicht, das aus seiner salzsauren Lösung durch Ammoniak in grauen amorphen Flocken ausfiel.

Umlagerung des *p*-Phenylendicarbylamins zum Terephtalsäurenitril.

Die Umlagerung tritt schon theilweise bei 160° ein; es empfiehlt sich jedoch, zur Erzielung besserer Ausbeuten die Reaction bei höherer Temperatur vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wird das feingepulverte Carbylamin in einer Eprouvette, die mit einem langen Steigrohre versehen ist, in ein auf 230 bis 260° vorgewärmtes Ölbad eingetaucht. Bei dieser Temperatur verläuft die Umwandlung mit explosionsartiger Geschwindigkeit, und das entstehende Nitril sublimiert zum großen Theile in das Steigrohr. Eprouvette und Steigrohr werden mehrmals mit Alkohol ausgekocht; beim Einengen des Alkohols scheidet sich das Terephtalsäurenitril in hübschen Krystallen in der Menge von circa 50% des angewendeten Carbylamins aus. Zur Reinigung wurde es mit Alkohol und Thierkohle gekocht und mehrfach umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde mit 222 bis 223° (corr.) gefunden (Thermometer im Naphtalindampf controliert).

Für das Terephtalsäurenitril gibt Limpricht[1] als Schmelzpunkt 215° an, Körner und Monselise[2] hingegen 222°. Nachdem letztere Angabe mit jenem Schmelzpunkte übereinstimmt, der in der vorliegenden Arbeit für ein Product von ganz anderer Darstellung gefunden wurde, so ist der von Körner und Monselise angegebene Schmelzpunkt von 222° als der richtige zu betrachten. Zur präcisen Identificierung wurde noch die Verseifung des Nitrils vorgenommen. Nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali wurde die entstandene Säure mit Salzsäure ausgefällt, in wenig Kalilauge gelöst, mit Thierkohle gekocht und abermals ausgefällt. Es resultierte ein weißes Pulver, das beim Erhitzen sublimierte, ohne zu schmelzen und sich hiedurch, sowie durch die Analyse als Terephtalsäure erwies.

0·1774 *g* Substanz ergaben 0·3755 *g* Kohlensäure und 0·0637 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COOH)_2$
C	57·73	57·83
H	3·98	3·61

Auch in den sonstigen Reactionen verhält sich das *p*-Phenylendicarbylamin analog den einfachen Carbylaminen, indem es ziemlich heftig mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiert. Die Versuche, es zum symmetrischen Dimethyl-*p*-Phenylendiamin zu reducieren, ergaben, dass beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol eine bei Zimmertemperatur erstarrende Base gebildet wird; jedoch war die Ausbeute so gering, dass das weitere Studium dieser Reaction aufgegeben werden musste.

Verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen das Carbylamin beim Kochen; mit concentrierter Schwefelsäure tritt momentan Verkohlung ein.

Das Carbylamin entfärbt Permanganat sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung, ohne dass ein fassbares Oxydationsproduct auftritt.

---

[1] Ann., 180, 89.

[2] B., IX, 584.

m-Phenylendicarbylamin.

Lichtgelbe, lange Nadeln, welche beim Liegen an der Luft in einem Tage in eine schwarzbraune amorphe Masse übergehen. Aus heißem Chloroform krystallisiert es in weißen verfilzten Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Geruch und Geschmack sind ganz ähnlich wie beim *p*-Derivat, von dem sich das *m*-Dicarbylamin durch eine größere Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien unterscheidet. Bei 80° schwärzt es sich und ist bei circa 95° unter Gasentwickelung zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0·1827 *g* Substanz ergaben 33 cm^3 Stickstoff bei 15° und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4N_2$
N	21·22	21·92

An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Umlagerung der Carbylamine bei der Stickstoffbestimmung, beziehungsweise bei der Elementaranalyse infolge der plötzlich eintretenden Gasentwickelung und Sublimation leicht zu unscharfen Analysenresultaten führt.

Wie aus der nachstehenden Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Äther nach Beckmann hervorgeht, besteht auch dieses Dicarbylamin im monomolecularen Zustande.

Angewendete Substanzmenge......	0·3032 *g*
Gewicht des Äthers..............	11·83 *g*
Siedepunktserhöhung	0·375°
Constante für Äther..............	21·1

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4N_2$
Moleculargewicht	144	128

Gemäß der leichten Zersetzlichkeit ist die Ausbeute an Carbylamin bei der Darstellung geringer, indem 15 *g* *m*-Phenylendiamin 2 *g* Carbylamin ergaben.

Bei den Versuchen, das Bromadditionsproduct herzustellen, wurde zwar eine momentane Entfärbung der Bromlösung beobachtet, jedoch hinterblieb das Reactionsproduct nach dem Abdunsten des Äthers als zersetzliche, klebrige Masse, deren Reinigung nicht gelang. Permanganat wird ebenso wie durch das *p*-Dicarbylamin entfärbt.

Zur Sicherstellung des Carbylamincharakters wurde die Umlagerung vorgenommen.

Umlagerung des *m*-Phenylendicarbylamins zum Isophtalsäurenitril.

Durch analoges Verfahren wie beim *p*-Dicarbylamin — auch hier verläuft die Reaction sehr heftig — erhält man das Nitril der Isophtalsäure. Die Ausbeute ist geringer, indem das Nitril nur zu 20 bis 25% der Menge des angewendeten Carbylamins entsteht. Der Rest verkohlt. Mit Alkohol aus der Kohle extrahiert, resultiert das Nitril, welches nach der Behandlung mit Äther und Thierkohle und Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 154 bis 155° aufwies (Isophtalsäurenitril schmilzt zwischen 156 bis 159°). Die Verseifung ergab eine Säure, welche nach der Reinigung mit Thierkohle in Nadeln vom Schmelzpunkte 310 bis 320° erhalten wurde (Isophtalsäure schmilzt über 300°).

Um zu untersuchen, ob die Carbylaminbildung auch bei den Homologen der Diamine möglich sei, wurde das 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diamidobenzol auf analoge Weise mit Chloroform und Kali behandelt. Es wurden hiebei sehr zerfließliche Nadeln erhalten, die den Carbylamingeruch aufweisen. Nachdem infolge der leichten Zersetzlichkeit derselben eine Reinigung schwer möglich erschien, wurde zum Nachweise der Bildung des Carbylamins sogleich die Umlagerung vorgenommen. Das Product wurde durch Sublimation und darauffolgende Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Hiebei schieden sich sternförmig angeordnete Nadeln aus, die nach der Reinigung mit Thierkohle den Schmelzpunkt 139 bis 140° (uncorr.) aufweisen. Küster und Stallberg[1] geben für das auf anderem Wege erhaltene

[1] Ann., 278, 219.

1,3,5-Trimethyl-2,4-Cyanbenzol diesselbe Krystallform und den Schmelzpunkt 142° an, so dass durch die Überführung in dieses bekannte Cyanid die Entstehung des 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diisocyanbenzols aus dem 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diamidobenzol sichergestellt ist.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Triamine.

Die Einwirkung von Chloroform und Kali auf Triamine führte hingegen nicht zu den erwarteten Tricarbylaminen. Auf analoge Weise wie die Phenylendiamine wurde zunächst das 2,4,6-Triamidotoluol behandelt. Es entstand zwar ein krystallisierter Körper vom charakteristischen Geruche der Polycarbylamine, der auch ätherische Bromlösung entfärbte. Die Ausbeute war jedoch eine so minimale, dass eine Reindarstellung und Analyse ausgeschlossen war. Dieses Resultat war von vornherein wahrscheinlich, da das *m*-Dicarbylamin wesentlich zersetzlicher ist als das *p*-Derivat, und hier alle drei Isocyangruppen in *m*-Stellung zueinander stehen.

In etwas abnormer Weise verlief die Reaction mit dem Triamidomesitylen. Es entstand hiebei ein lichtgelber Körper, der sich bei 160° schwärzte und den Carbylamingeruch besaß. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ergab er bei der Analyse:

I. 0·1214 *g* Substanz ergaben 0·3128 *g* Kohlensäure und 0·0580 *g* Wasser.
II. 0·1129 *g* Substanz ergaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 753 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	70·27	—
H	5·36	—
N	—	14·88

Hieraus ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 9·49%.

Dieses Ergebnis lässt sich nur dadurch erklären, dass bei der Reaction gleichzeitig eine Amidogruppe gegen Hydroxyl ersetzt worden ist.[1]

[1] Über eine analoge Reaction berichtet Herr Dr. Wenzel in einer Publication.

Auf den so entstehenden Körper, das 1,3,5-Trimethyl-2-Oxy-4,6-Diisocyanbenzol

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_3 & & \\
CN & / & & \backslash & OH \\
| & & & & | \\
CH_3 & \backslash & & / & CH_3 \\
 & & NC & &
\end{array}
$$

stimmen die Analysen in befriedigender Weise.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$
C	70·27	70·89
H	5·36	5·42
N	14·88	15·08
O	9·49	8·61

Der Carbylamincharakter wurde dadurch bestätigt, dass beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure übergieng, die Silbernitrat und Quecksilberchlorid reducierte, was nach der Spaltung der Carbylamine in Amin und Ameisensäure zu erwarten war.

Eigenthümlicherweise ist der Körper in Alkali unlöslich, was mit dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in anscheinendem Widerspruche steht und vermuthlich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Isocyangruppen zu erklären ist.

Auch dieses Carbylamin entfärbt Bromlösung, der Bromkörper fällt jedoch ölig aus und konnte nicht gereinigt werden.

Zum Unterschiede von den übrigen untersuchten Carbylaminen war hier die Umlagerung undurchführbar; die ganze Masse verkohlte, und aus dem Rückstande konnte auf keine Weise ein fassbares Product gewonnen werden.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Herzig für seine gütige Unterstützung bestens zu danken.

Über α- und β-Naphtylbiguanid

von

Al. Smolka und **Ed. Halla.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1901.)

Die beiden Biguanide sind nach der von Friedreich und dem einen[1] von uns angegebenen Methode zu dem Zwecke dargestellt worden, um auch die bisher unbekannten Naphtylderivate des Biguanids kennen zu lernen. Thatsächlich wurden nach dieser Methode durch directe Einwirkung von Dicyandiamid auf die beiden Naphtylamine, respective deren Chlorhydrate, α- und β-Naphtylbiguanid erhalten, welche beide leicht und schön krystallisieren und gleich den übrigen Biguaniden kräftige, zweisäurige Basen sind; ähnlich den verwandten Verbindungen zeichnen sie sich durch die Fähigkeit aus, Wasserstoff gegen Kupfer oder Nickel auszutauschen, wodurch neue metallhaltige, rosenrothe, beziehungsweise gelbe Basen entstehen, von denen jedoch nur die Kupferverbindungen näher untersucht worden sind.

A. α-Naphtylbiguanid und seine Verbindungen.

Je 5 *g* fein zerriebenes Dicyandiamid wurden mit 9 *g* α-Naphtylaminchlorhydrat und 95procentigem Alkohol etwa acht Stunden im geschlossenen Rohre auf 110 bis 115° C. erhitzt; die im erkalteten Rohre ausgeschiedene Masse wurde nach dem Absaugen mit wenig Alkohol gewaschen und das rückbleibende Monochlorhydrat des α-Naphtylbiguanids aus

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 228.

heißem Alkohol umkrystallisiert. Aus 5 *g* Dicyandiamid resultierten im Durchschnitte 9·5 *g* Monochlorhydrat des Biguanids, das sind nach der Gleichung

$$CN—NH—C(NH)—NH_2 + C_{10}H_7.NH_2.HCl =$$
$$= C_{10}H_7.NH—C(NH)—NH—C(NH)—NH_2.HCl$$

etwa 60% der berechneten Ausbeute. Aus den violetten Mutterlaugen konnte zwar noch außerdem etwas Biguanidchlorhydrat gewonnen werden, doch ist die Aufarbeitung dieser Mutterlaugen nicht lohnend, weil ein dunkelgefärbtes, erst nach oft wiederholtem Umkrystallisieren reines Product erhalten wird.

Zur Darstellung der freien Basis verfährt man am zweckmäßigsten folgend: Man übergießt das Monochlorhydrat mit heißem Wasser, fügt überschüssige Natronlauge hinzu, kocht auf, saugt nach dem Abkühlen die ausgeschiedene Basis ab, löst sie in heißem Alkohol auf, filtriert und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Wasser; nach einiger Zeit scheidet sich das α-Naphtylbiguanid in schönen, rein weißen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

1. 0·2226 *g* der im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz verloren bei 100 bis 105° 0·0089 *g* oder 4·00% H_2O.
2. 2·5050 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Basis gaben bei 100 bis 105° 0·0966 *g* oder 3·86% H_2O.
3. 0·2137 *g* der bei 105° entwässerten Verbindung lieferten 0·4961 *g* CO_2, entsprechend 0·1353 *g* oder 63·31% C und 0·1144 *g* H_2O, entsprechend 0·0127 *g* oder 5·95% H.[1]
4. 0·2289 *g* wasserfreie (aus siedendem Chloroform krystallisierte) Substanz gaben 0·5302 *g* CO_2, entsprechend 0·1446 *g* oder 63·17% C und 0·1240 *g* H_2O, entsprechend 0·0138 *g* oder 6·02% H.
5. 0·1173 *g* der bei 105° getrockneten Basis gaben bei 755·8 *mm* Druck und 14° C. 31·1 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0364 *g* oder 31·00% N.

---

[1] Die Verbrennungen wurden mit vorgelegter Cu-Spirale ausgeführt, der Stickstoff nach Dumas bestimmt und im Zulkowski'schen Apparate gemessen.



6. 0·1328 *g* der wasserfreien (aus siedendem Chloroform krystallisierten) Substanz lieferten bei 746·5 *mm* Druck und 13·5° C. 35·6 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0412 *g* oder 31·02% N.

Für α-Naphtylbiguanid $C_2H_6N_5.C_{10}H_7$ = 227·33:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Im Mittel
C	63·34%	63·31%	63·17%	63.24%
H	5·78	5·95	6·02	5·99
N	30·88	31·00	31·02	31·01

Für $C_2H_6N_5.C_{10}H_7 + {}^1/_2 H_2O$ = 236·34 berechnet: 3·81% H_2O und im Mittel aus zwei Bestimmungen gefunden: 3·93% H_2O; die Basis enthält somit $^1/_2$ Molecül Krystallwasser.

Eigenschaften. Das α-Naphtylbiguanid krystallisiert aus Wasser und aus Weingeist in perlmutterglänzenden, an der Luft beständigen Blättchen, aus Chloroform in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkte 158°; die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, von siedendem Chloroform nehmen davon 10 cm^3 etwa 3·3 *g* auf. 18·6960 *g* einer wässerigen Lösung von 20° C. hinterließen 0·0202 *g* wasserfreien Rückstand, somit lösen 100 Theile Wasser von 20° C. 0·1082 *g* der wasserfreien Basis oder 1 Theil derselben erfordert 929·5 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. 20·7468 *g* siedend heißer Lösung gaben 0·4088 *g* wasserfreien Rückstand, folglich lösen 100 Theile Wasser von 100° C. 2·01 Theile des wasserfreien Biguanids oder 1 Theil desselben löst sich in 49·8 Theilen siedenden Wassers. Nach dreistündigem Erhitzen des Monochlorhydrates der Basis mit Wasser im geschlossenen Rohre findet bei 95 bis 100° noch keine Zersetzung statt; kocht man die freie Basis einige Stunden hindurch mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, so erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Freiwerden von Ammoniak und α-Naphtylamin. Mit Säuren, welchen gegenüber es sich als zweisäurige Base verhält, liefert das α-Naphtylbiguanid zum Theile gut krystallisierende Salze. Mit Kupfersalzen bildet es

rosenrothe, zumeist schwer oder unlösliche Kupferverbindungen, mit Nickelsalzen entstehen gelbe, fast amorphe und unlösliche Verbindungen.

Salze des α-Naphtylbiguanids.

Monochlorhydrat des α-Naphtylbiguanids $C_2H_6N_5.C_{10}H_7.HCl$.

Das abfiltrierte, aus Dicyandiamid und α-Naphtylaminchlorhydrat erhaltene Reactionsproduct wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und gab so schließlich weiße Nadeln, welche sich als wasserfrei erwiesen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

1. 0·2015 *g* des bei 110° getrockneten Salzes gaben bei 751·1 *mm* Druck und 10° C. 45·2 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0535 *g* oder 26·53% N.
2. 0·4970 *g* trockener Substanz lieferten 0·0047 *g* Ag und 0·2613 *g* AgCl, zusammen 0·2675 *g* AgCl, entsprechend 0·0680 *g* oder 13·69% HCl.

Für $C_2H_6N_5.C_{10}H_7.HCl = 263·79$:

	Berechnet	Gefunden
N	26·61%	26·53%.
HCl	13·82	13·69

In Wasser ist das Salz leichter löslich als in Alkohol, wie nachfolgende Löslichkeitsbestimmungen darthun: 14·4860 *g* Lösung in siedendem 95procentigen Alkohol hinterließen 0·6198 *g* trockenes Salz; 100 Theile siedender Alkohol lösen somit 4·47 Theile Salz oder 1 Theil des letzteren löst sich in 22·37 Theile Alkohol bei Siedehitze; in kaltem Alkohol ist die Löslichkeit gering. 17·0370 *g* wässeriger Lösung von 19° C. gaben 0·3180 *g* Salz, folglich lösen 100 Theile Wasser 1·90 Theile Salz oder 1 Theil des letzteren erfordert 52·6 Theile Wasser von 19° C. zur Auflösung. In siedendem Wasser ist das Monochlorhydrat ziemlich leicht löslich.

Normales Chlorhydrat des α-Naphtylbiguanids $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . 2HCl$.

Behufs Darstellung dieses Salzes wurde das Monochlorhydrat mit heißem Wasser übergossen und nach Zufügung der berechneten Menge von Salzsäure aufgekocht; die filtrierte Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Das Salz krystallisiert schlecht; es konnte nur eine strahlig krystallinische Masse erhalten werden, welche folgende Zusammensetzung hatte:

1. 0·1867 *g* trockener Substanz lieferten bei 739·5 *mm* Druck und 21° C. 39·4 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0436 *g* oder 23·35% N.
2. 0·3190 *g* der bei 115° getrockneten Verbindung gaben 0·0078 *g* Ag und 0·2899 *g* AgCl, zusammen 0·3003 *g* AgCl, entsprechend 0·0764 *g* oder 23·94% HCl.

Bei 115° erlitt das Salz einen Verlust von bloß etwa 1%, es ist somit wasserfrei.

Für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . 2HCl = 300·25$:

	Berechnet	Gefunden
N	23·38%	23·35%
HCl	24·29	23·94

In Wasser, ebenso in Alkohol ist das normale Chlorhydrat sehr leicht löslich.

Mononitrat des α-Naphtylbiguanids $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HNO_3$.

Das Mononitrat wurde aus der freien Basis und der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure dargestellt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war es wasserfrei.

1. 0·1658 *g* des bei 115° getrockneten Salzes gaben bei 727·5 *mm* Druck und 18° C. 44·1 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0487 *g* oder 29·36% N.

Der Rechnung nach sollten für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HNO_3 =$ 299·38 29·01% N erhalten werden.

Das Mononitrat krystallisiert aus siedendem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in schönen, aus feinen Nadeln bestehenden Gruppen. Bei 25° C. löst es sich folgendermaßen in Wasser: 14·6340 *g* Lösung hinterließen 0·1186 *g* Rückstand; daher lösen 100 Theile Wasser 0·8171 Theile Salz, oder 1 Theil des Salzes erfordert 122·4 Theile Wasser von 25° C. zur Lösung.

Monosulfat des α-Naphtylbiguanids
$(C_2H_6N_5.C_{10}H_7)_2.H_2SO_4+1^1/_2H_2O$.

Die Darstellung erfolgte aus der freien Basis und der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure; die Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt.

1. 0·3575 *g* des im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 120° 0·0176 *g* oder 4·92% H_2O; es enthält demnach $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser, für welche sich aus obiger Formel 4·66% H_2O berechnen.
2. 0·1580 *g* des wasserfreien Salzes lieferten bei 749·4 *mm* Druck und 17° C. 34·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0398 *g* oder 25·18% N.
3. 0·5696 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·2458 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·1033 *g* oder 18·13% H_2SO_4.

Für $(C_2H_6N_5.C_{10}H_7)_2.H_2SO_4 = 552·74$:

	Berechnet	Gefunden
N	25·40%	25·18%
H_2SO_4	17·74	18·13

Aus heißen Lösungen scheidet sich das Monosulfat erst milchig, dann ölig aus; das Öl verwandelt sich nach etwa 24 Stunden in schöne, aus dünnen Primen bestehende Aggregate; aus sehr verdünnten Lösungen erhält man es in dünnen Tafeln. In heißem Wasser löst sich das Salz sehr leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwieriger; denn 15·5442 *g* Lösung von 17·5° C. hinterließen 0·3453 *g* bei 120° entwässerten Rückstand; somit lösen 100 Theile Wasser 2·27 Theile Salz,

oder 1 Theil des wasserfreien Salzes bedarf zu seiner Lösung 44·02 Theile Wasser von 17·5° C.

Auch das normale Sulfat des α-Naphthylbiguanids wurde aus der Basis und der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es krystallisiert jedoch so schlecht, dass von einer Analyse desselben abgesehen wurde.

α-Naphtylbiguanidplatinchlorhydrat $C_2H_6N_5.C_{10}H_7.2HCl.PtCl_4$.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes löst man das Monochlorhydrat des α-Naphtylbiguanids in heißem Alkohol, gibt Salzsäure zu und versetzt danach mit überschüssigem Platinchlorid; nach kurzer Zeit beginnt sich ein schwerer, dottergelber, krystallinischer Niederschlag auszuscheiden, welcher sich als wasserfrei erwies und ei der Anays e folgende Resultate gab:

1. 0·4946 *g* des trockene Dppelsalze lieferten 0·1504 *g* = 30·41% Pt.
2. 0·2683 *g* Substanz gaben bei 738·2 *mm* Druck und 22° C. 27·7 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0304 *g* oder 11·34% N.
3. 0·28 5 *g* Substanz lieferten (nach dem Glühen mit Kalk etc.) 0·3935 *g* AgCl, entsprechend 0·0973 *g* oder 33·72% Cl.

Für $C_2H_6N_5.C_{10}H_7.2HCl.PtCl_4 = 636·85$:

	Berechnet	Gefunden
N	1·02%	11·34%
Pt	30·59	30·41
Cl	33·40	33·72

Kupferverbindungen des α-Naphtylbiguanids.

Sie sind wie bei den übrigen Biguaniden rosenroth, im wasserfreien Zustande violett gefärbt und sind fast sämmtlich in Wasser sehr wenig löslich; etwas leichter werden sie von heißem Alkohol aufgenommen. Ihr Krystallisationsvermögen ist nicht groß, und beim anhaltenden Kochen mit Wasser

erleiden sie unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung. Man erhält diese Verbindungen aus den betreffenden Biguanidsalzen und Kupferhydroxyd, vortheilhafter geschieht jedoch die Darstellung durch Einwirkung des freien Biguanids auf die Lösungen der entsprechenden Kupfersalze.

α-Naphtylbiguanidkupfer
$(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu + 2H_2O$.

Das Monochlorhydrat des α-Naphtylbiguanids wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge von Kupfervitriollösung versetzt und darauf mit überschüssiger Natronlauge die Kupferbasis gefällt; nach mehrmaligem Decantieren, Absaugen und Waschen wurde sie in heißem, etwa 50procentigem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schied sich aus der granatrothen Lösung ein rosenrother Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltrieren etc. analysiert wurde.

1. 0·6266 *g* der im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz verloren bei 125° 0·0415 *g* oder 6·62% H_2O; dieser Verlust entspricht 2 Molecülen Krystallwasser, für welche aus der obigen Formel 6·53% H_2O berechnet werden.
2. 0·1449 *g* wasserfreier Substanz gaben bei 744·4 *mm* Druck und 20° C. 34·8 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0390 *g* oder 26·88% N.
3. 0·5851 *g* der bei 125° entwässerten Verbindung lieferten 0·0910 *g* Cu_2S, das sind 0·0727 *g* oder 12·42% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu = 516·24$:

	Berechnet	Gefunden
N	27·20%	26·88%
Cu	12·32	12·42

Die Kupferbasis bildet im gewässerten Zustande ein rosenrothes, undeutlich krystallinisches, wasserfrei ein violettes Pulver und ist in Wasser nur sehr wenig löslich; heißer Alkohol nimmt davon etwas mehr auf.

α-Naphtylbiguanidkupferchlorhydrat
$(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HCl+2^1/_2 H_2O$.

Durch Eingießen einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge von α-Naphtylbiguanid in eine wässerige Lösung von krystallisiertem Kupferchlorid färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett; beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich aus ihr rosenrothe Krusten des obigen Salzes aus; sie wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dienten nach dem Trocknen zu Analysen.

1. 0·4494 *g* der im Vacuum über Chlorcalcium aufbewahrten Substanz entließen bei 115° 0·0309 *g* oder 6·88% H_2O; das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Salz enthält danach $2^1/_2$ Molecüle Krystallwasser, für welche die Rechnung 7·10% H_2O verlangt.
2. 0·1932 *g* der entwässerten Verbindung gaben bei 745·8 *mm* Druck und 22° C. 41·4 *cm*³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0460 *g* oder 23·80% N.
3. 0·4185 *g* des wasserfreien Salzes gaben 0·0548 *g* Cu_2S, entsprechend 0·0438 *g* oder 10·46% Cu.
4. 0·2739 *g* der bei 115° getrockneten Substanz lieferten 0·0019 *g* Ag+0·1281 *g* AgCl, in Summa 0·1306 *g* AgCl, entsprechend 0·0332 *g* oder 12·12% HCl.

Für $(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HCl$ = 589·16:

	Berechnet	Gefunden
N	23·83%	23·80%
Cu	10.80	10·46
HCl	12·38	12·12

Das Chlorhydrat des α-Naphtylbiguanidkupfers krystallisiert in rosenrothen, zu Krusten vereinigten Nädelchen und ist von allen Kupferverbindungen des α-Naphtylbiguanids sowohl in Wasser, als auch in Alkohol am leichtesten löslich, immerhin aber noch bedeutend schwerer, als die entsprechenden Kupferverbindungen der übrigen bekannten Biguanide. Beim anhaltenden Kochen zersetzt sich die wässerige Lösung und scheidet einen braunen Niederschlag aus.

α-Naphtylbiguanidkupfernitrat
$(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu . 2HNO_3$.

Nach Zugabe der berechneten Menge von Kupfernitratlösung zu einer Lösung von α-Naphtylbiguanid in verdünntem Alkohol scheidet sich alsbald ein Niederschlag des obigen Salzes aus; er wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet. Wie weitere Versuche ergaben, ist die so dargestellte Verbindung wasserfrei.

1. 0·1567 *g* trockener Substanz lieferten bei 751·5 *mm* Druck und 20° C. 36·0 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0407 *g* oder 25·97% N.
2. 0·3152 *g* der Verbindung gaben 0·0388 *g* CuO, entsprechend 0·0310 *g* oder 9·84% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu . 2HNO_3$ = 642·34:

	Berechnet	Gefunden
N	26·23%	25·97%
Cu	9·90	9·84

Das Salz bildet ein rosenrothes Pulver, welches unter dem Mikroskop kugelige Gruppen von krystallinischem Gefüge erkennen lässt. Sowohl in Wasser als auch in Alkohol ist es schwer löslich, die Lösungen sind violett.

α-Naphtylbiguanidkupfersulfat
$(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu . H_2SO_4 + 2H_2O$.

Das Salz ist durch Fällung einer verdünnten alkoholischen Lösung des α-Naphtylbiguanidkupferchlorhydrates mit Natriumsulfat als rosenrother Niederschlag erhalten worden; nach dem Absaugen wurde er mit Wasser sehr gut gewaschen und sodann im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet.

1. 0·7229 *g* des im Vacuum über Chlorcalcium zur Gewichtsconstanz gebrachten Salzes verloren bei 120° 0·0381 *g* oder 5·27% H_2O, es enthält somit 2 Molecüle Krystallwasser, für welche die Rechnung 5·54% H_2O verlangt.

2. 0·1970 *g* der entwässerten Verbindung gaben bei 753·6 *mm* Druck und 20° C. 38·8 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0440 *g* oder 22·33% N.
3. 0·6827 *g* der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·0886 *g* Cu_2S, entsprechend 0·0708 *g* oder 10·37% Cu.
4. 0·6827 *g* des wasserfreien Salzes gaben 0·2623 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·1102 *g* oder 16·14% H_2SO_4.

Für $(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2Cu \cdot H_2SO_4 = 614 \cdot 32$

	Berechnet	Gefunden
N	22·85%	22·33%
Cu	10·35	10·37
H_2SO_4	15·97	16·14

Das Salz bildet ein rosenrothes, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisches, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver; in heißem Alkohol ist es zwar auch wenig löslich, aber doch etwas leichter als in Wasser, denn die blassviolette alkoholische Lösung wird von Wasser gefällt. Nach dem Trocknen wird die Verbindung violett; beim Kochen mit Wasser, auch schon bei längerem Stehen unter Wasser, zersetzt sie sich theilweise unter gleichzeitiger Dunkelfärbung.

B. β-Naphtylbiguanid und seine Verbindungen.

Zur Darstellung dieser Basis und ihrer Verbindungen wurde genau derselbe Weg eingeschlagen, welcher zum α-Napthylbiguanid und dessen Verbindungen führte. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die Derivate des β-Naphtylbiguanids, auch die kupferhältigen, besser als jene des α-Biguanids krystallisieren und sich auch durch eine größere Beständigkeit auszeichnen.

Bei achtstündigem Erhitzen von je 7 *g* Dicyandiamid und 12·4 *g* β-Naphtylaminchlorhydrat mit 95 procentigem Alkohol im geschlossenen Rohre wurden im Mittel 12·2 *g* Monochlorhydrat der β-Basis erhalten; diese Ausbeute entspricht nach der eingangs angeführten Bildungsgleichung 67% der zu erwartenden Menge.

Das β-Naphtylbiguanid $C_2H_6N_5.C_{10}H_7$ ist aus seinem Monochlorhydrat in der bei der α-Basis beschriebenen Weise mit Natronlauge dargestellt worden. Die im Vacuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrte Verbindung ist wasserfrei.

1. 0·2432 *g* Substanz gaben 0·5623 *g* CO_2, entsprechend 0·1534 *g* oder 63·06% C und 0·1324 *g* H_2O, entsprechend 0·0148 *g* oder 6·10% H.
2. 0·1392 *g* der trockenen Verbindung gaben bei 750·5 *mm* Druck und 17·5° C. 37·9 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0433 *g* oder 31·10% N.

Die zur Analyse bestimmte Substanz muss mit Wasser ausgekocht, heiß gewaschen und nach dem Auflösen in heißem Alkohol mit Wasser gefällt werden; nicht so gereinigte Präparate lieferten kaum stimmende Zahlen und zeigten auch einen zu niedrigen Schmelzpunkt; es scheint ihnen somit freies β-Naphtylamin anzuhaften.

Für $C_2H_6N_5.C_{10}H_7 = 227·33$:

	Berechnet	Gefunden
C	63·34%	63·06%
H	5·78	6·10
N	30·88	31·10

Das β-Naphtylbiguanid krystallisiert aus siedendem Wasser in sehr schönen, dünnen, lebhaft glänzenden Blättchen und wird auch aus alkoholischer Lösung von Wasser ähnlich gefällt. Die aus Alkohol zweimal umkrystallisierte und, wie oben angegeben, noch gereinigte Substanz schmilzt bei raschem oder langsamem Erhitzen unter lebhafter Gasentwickelung bei 180°; minder sorgfältig dargestellte Präparate schmelzen schon bei 168 bis 173°. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. 22·4790 *g* wässeriger Lösung von 20·5° C. hinterließen 0·0144 *g* trockenen Rückstand, somit lösen 100 Theile Wasser 0·0641 *g* Basis, oder 1 Theil derselben braucht 1560 Theile Wasser von 20·5° C. zur Lösung; 19·7150 *g* wässeriger Lösung von 100° C. gaben 0·1204 *g* Rückstand, es lösen

demnach 100 Theile siedenden Wassers 0·6145 *g* Substanz, oder 1 Theil derselben erfordert 162·8 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung; das β-Naphtylbiguanid ist darnach in Wasser erheblich schwerer löslich als die α-Basis. Als zweisäurige Basis bildet dieses Biguanid in ähnlicher Weise wie das vorige zweierlei Salze, ferner mit Kupfersalzen rosenrothe, meist sehr schwer lösliche, und mit Nickelsalzen gelbe, eben auch schwer lösliche Verbindungen.

Salze des β-Naphtylbiguanids.

Das Monochlorhydrat des β-Naphtylbiguanids wurde direct aus Dicyandiamid und β-Naphtylaminchlorhydrat dargestellt, die übrigen Salze aus der freien Basis und der berechneten Menge der betreffenden Säure. Sie krystallisieren im allgemeinen besser als die Salze des α-Naphtylbiguanids und sind auch zumeist in Wasser schwerer löslich als diese.

Monochlorhydrat des β-Naphtylbiguanids $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HCl$.

Der feste Röhreninhalt, welcher sich nach dem Erhitzen von Dicyandiamid mit β-Naphtylaminchlorhydrat gebildet hatte, gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95 procentigem Alkohol ein Product, welches noch immer schwach röthlich war; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus etwa 60 procentigem Weingeist war es rein weiß und erwies sich als wasserfrei.

1. 0·1576 *g* Substanz lieferten bei 743·7 *mm* Druck und 19° C. 37·6 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0423 *g* oder 26·81% N.
2. 0·4942 *g* des Salzes gaben 0·0074 *g* Ag und 0·2586 *g* AgCl, zusammen 0·2684 *g* AgCl, entsprechend 0·0683 *g* oder 13·81% HCl.

Für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HCl = 263·79$:

	Berechnet	Gefunden
N	26·61%	26·81%
HCl	13·82	13·81

Das Monochlorhydrat krystallisiert aus Alkohol oder Wassser in kleinen, harten, tafeligen Krystallen. 22·4010 *g* der wässerigen Lösung von 20° C. hinterließen 0·2408 *g* trockenen Rückstand, es lösen also 100 Theile Wasser von 20° C. 1·087 *g* Salz, oder 1 Theil Salz erfordert 92 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. 15·6380 *g* einer siedenden wässerigen Lösung gaben 1·7920 *g* trockenen Salzes; 100 Theile Wasser lösen daher 12·9 Theile Salz, oder 1 Theil des letzteren verlangt 7·7 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung. In Alkohol ist die Verbindung schwerer löslich.

Das normale Chlorhydrat, aus dem Monochlorhydrat und der nöthigen Säuremenge dargestellt, ist sehr leicht löslich und krystallisiert so schlecht, dass von einer Analyse desselben abgesehen wurde.

Mononitrat des β-Naphtylbiguanids
$C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HNO_3$.

Dargestellt wurde es aus der freien Basis und der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure. Es war wasserfrei.

0·1597 *g* des trockenen Salzes gaben bei 748·4 *mm* Druck und 18° C. 40·9 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0465 *g* oder 29·10% N.

Für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . HNO_3 = 290·38$:

	Berechnet	Gefunden
N	29·01%	29·10%

Beim Stehen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Salz als weißes Krystallpulver aus, welches unter dem Mikroskope Täfelchen erkennen lässt. In heißem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem bedeutend schwieriger, wie folgende Löslichkeitsbestimmung zeigt: 32·6206 *g* wässeriger Lösung von 18° C. gaben 0·0941 *g* trockenen Rückstand, somit nehmen 100 Theile Wasser von 18° nur 0·2893 Theile auf, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 345·7 Theilen Wasser von 18° C.

Das Monosulfat des β-Naphtylbiguanids
$(C_2H_6N_5 . C_{10}H_7)_2 . H_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$

wurde durch Auflösen der freien Basis in der berechneten Menge verdünnter heißer Schwefelsäure und Krystallisation des Filtrates bereitet.

1. 0·4831 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° C. 0·0090 *g* oder 1·86% H_2O; das Salz enthält somit $^1/_2$ Molecül Krystallwasser (Rechnung hiefür: 1·60% H_2O).
2. 0·1793 *g* des wasserfreien Salzes gaben bei 743·1 *mm* Druck und 18° C. 40·4 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0456 *g* oder 25·42% N.
3. 0·4493 *g* der bei 125° entwässerten Substanz lieferten 0·1906 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0801 *g* oder 17·82% H_2SO_4.

Für $(C_2H_6N_5 . C_{10}H_7)_2 . H_2SO_4 = 552 \cdot 74$:

	Berechnet	Gefunden
N	25·40%	25·42%
H_2SO_4	17·74	17·82

Das Monosulfat krystallisiert aus heißem Wasser in federartigen, dem Salmiak beiläufig ähnlichen Krystallen. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das entsprechende Salz des α-Naphtylbiguanids, wie nachfolgende Löslichkeitsbestimmungen darthun: 18·4066 *g* der Lösung von 19° C. gaben 0·0292 *g* bei 125° entwässerten Rückstand; es lösen also 100 Theile Wasser 0·1589 Theile Salz, oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 629·4 Theilen Wasser von 19°. 18·2370 *g* siedend heißer Lösung lieferten 0·4830 *g* wasserfreien Rückstand, demnach lösen 100 Theile siedenden Wassers 2·72 Theile Salz, oder 1 Theil des wasserfreien Sulfates erfordert 36·76 Theile Wasser von 100° C. zur Auflösung. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Normales Sulfat des β-Naphtylbiguanids
$C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . H_2SO_4$.

Die Darstellung erfolgte durch Auflösen des freien Biguanids in der berechneten Menge von verdünnter heißer

Schwefelsäure. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz war wasserfrei.

1. 0·2032 *g* des bei 115° getrockneten Salzes lieferten bei 743·4 *mm* Druck und 18·4° C. 38·9 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0438 *g* oder 21·57% N.
2. 0·4012 *g* des trockenen Salzes gaben 0·2897 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·1217 *g* oder 30·33% H_2SO_4.

Für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . H_2SO_4 = 325·41$:

	Berechnet	Gefunden
N	21·57%	21·57%
H_2SO_4	30·14	30·33

Das normale Sulfat wird aus heißem Wasser in feinen Blättchen oder auch in sternförmigen, aus zarten Prismen bestehenden Gruppen erhalten. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur folgend: 15·1722 *g* Lösung von 22·5° C. lieferten 0·0657 *g* Rückstand; folglich lösen 100 Theile Wasser 0·4349 Theile Salz, oder 1 Theil des letzteren löst sich in 229·9 Theilen Wasser von 22·5° C.

β-Naphtylbiguanidplatinchlorhydrat
$C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . 2HCl . PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz wurde aus dem Monochlorhydrat des β-Biguanids in der beim α-Naphtylbiguanidplatinchlorhydrat beschriebenen Weise dargestellt und bildet rothbraune Schuppen mit grünlichem Farbenspiel, die einen prächtigen Demantglanz zeigen, wenn sie in Wasser aufgeschwemmt werden. Das Doppelsalz ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr schwer löslich.

1. 0·2486 *g* der trockenen Verbindung gaben bei 751·3 *mm* Druck und 15° C. 24·3 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0281 *g* oder 11·31% N.
2. 0·5920 *g* Doppelsalz hinterließen 0·1820 *g* oder 30·74% Pt.

Für $C_2H_6N_5 . C_{10}H_7 . 2HCl . PtCl_4 = 636·85$:

	Berechnet	Gefunden
N	11·02%	11·31%
Pt	30·59	30·74

Kupferverbindungen des β-Naphtylbiguanids.

Im allgemeinen gilt von ihnen dasselbe, was von den Kupferverbindungen des α-Naphtylbiguanids gesagt wurde; nur wäre zu bemerken, dass sie etwas beständiger sind und auch deutlicher krystallisieren.

β-Naphtylbiguanidkupfer
$(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu+5H_2O$.

Es ist durch Fällung seines Chlorhydrates mit Natronlauge als ein himbeerrother, flockiger Niederschlag erhalten worden: derselbe wurde in heißem Alkohol gelöst und die dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der nun resultierende hell rosenrothe, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Niederschlag diente nach dem Trocknen über Chlorcalcium zu Analysen.

1. 0·6237 *g* der so getrockneten Verbindung verloren bei 110° C. 0·0942 *g* oder 15·10% H_2O, welcher Verlust 5 Molecülen Krystallwasser gleichkommt (Rechnung hiefür 14·86% H_2O).
2. 0·0990 *g* der bei 110° entwässerten Kupferbasis lieferten bei 745·7 *mm* Druck und 22·3° C. 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0267 *g* oder 26·99% N.
3. 0·5295 *g* wasserfreier Substanz hinterließen 0·0807 *g* CuO, entsprechend 0·0645 oder 12·18% Cu.

Für $(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu = 516·24$:

	Berechnet	Gefunden
N	27·20%	26·99%
Cu	12·32	12·18

Die entwässerte Basis ist violett gefärbt; in Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, etwas leichter wird sie von heißem Alkohol aufgenommen.

β-Naphtylbiguanidkupferchlorhydrat
$(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HCl+2H_2O$.

Die Darstellung geschah in genau derselben Weise, wie bei der entsprechenden α-Verbindung beschrieben.

1. 0·4047 *g* der exsiccatortrockenen Verbindung verloren bei 105 bis 110° C. 0·0240 *g* oder 5·93% H_2O; somit enthält das Salz 2 Molecüle Krystallwasser, für welche die Rechnung 5·76% H_2O verlangt.
2. 0·1810 *g* der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei 738·9 *mm* Druck und 20·7° C. 38·4 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0425 *g* oder 23·49% N.
3. 0·3807 *g* des wasserfreien Salzes lieferten 0·0510 *g* Cu_2S, entsprechend 0·0407 *g* oder 10·70% Cu.
4. 0·2641 *g* der entwässerten Verbindung gaben 0·0055 *g* Ag und 0·1192 *g* AgCl, zusammen 0·1265 *g* AgCl, entsprechend 0·0322 *g* oder 12·19% HCl.

Für $(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HCl = 589·16$:

	Berechnet	Gefunden
N	23·83%	23·49%
Cu	10·80	10·70
HCl	12·38	12·19

Das Salz krystallisiert in hell rosenrothen Krusten, wird nach dem Entwässern violett und ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

β-Naphtylbiguanidkupfernitrat $(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HNO_3$.

Auch die Darstellung dieses Salzes entspricht jener der correspondierenden α-Verbindung. Der über Chlorcalcium getrocknete Niederschlag hat bei 110° einen unbedeutenden Gewichtsverlust erlitten und war daher wasserfrei.

1. 0·1582 *g* der trockenen Substanz gaben bei 746·0 *mm* Druck und 21·6° C. 37·0 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0412 *g* oder 26·03% N.
2. 0·6518 *g* trockener Substanz hinterließen 0·0801 *g* CuO, entsprechend 0·0640 *g* oder 9·82% Cu.

Für $(C_2H_5N_5.C_{10}H_7)_2Cu.2HNO_3 = 642·34$

	Berechnet	Gefunden
N	26·23%	26·03%
Cu	9·90	9·82

Die Verbindung bildet ein rosenrothes, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, welches unter dem Mikroskop kugelige Gruppen von faserigem Gefüge erkennen lässt.

Das β-Naphtylbiguanidkupfersulfat
$(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2 Cu . H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$

wurde aus dem Chlorhydrat der β-Kupferbasis durch Fällung mit Glaubersalz dargestellt.

1. 0·2086 *g* der exsiccatortrockenen Substanz verloren bei 120° 0·0090 *g* oder 4·31% H_2O und ein andermal entließen 0·9684 *g* Substanz 0·0428 *g* oder 4·42% H_2O; im Mittel wurden also 4·37% gefunden, während sich für $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser 4·21% H_2O berechnen.
2. 0·1982 *g* der bei 120° getrockneten Verbindung lieferten bei 747·1 *mm* Druck und 18° C. 39·2 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0445 *g* oder 22·43% N.
3. 0·9212 *g* wasserfreier Substanz gaben 0·3613 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·1518 *g* oder 16·48% H_2SO_4 und 0·1165 *g* Cu_2S, entsprechend 0·0943 *g* oder 10·23% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 . C_{10}H_7)_2 Cu . H_2SO_4 = 614·32$:

	Berechnet	Gefunden
N	22·85%	22·43%
Cu	10·35	10·23
H_2SO_4	15·97	16·48

Das β-Naphtylbiguanidkupfersulfat bildet im feuchten Zustande ein hellrosenrothes, nach dem Trocknen sich dunkelviolett färbendes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver. In Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1901.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXII, Heft VIII (August 1901).

Von dem Leiter der botanischen Forschungsreise nach Brasilien, dem w. M. Herrn Prof. R. v. Wettstein, sind folgende zwei Telegramme eingelaufen:

I. de dato Teneriffa, 8. October: »Teneriffa angekommen; alles wohlauf. Wettstein.«

II. de dato Genua, 16. October: »Eben in Genua eingetroffen, kommen Dienstag oder Freitag nach Wien. Wettstein.«

Das w. M. Herr Hofrath Skraup legt drei im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführte Arbeiten vor:

1. »Notiz über Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin«, von Zd. H. Skraup.
2. »Über einige physikalische Eigenschaften von α- und β-i-Cinchonin«, von Zd. H. Skraup.
3. »Über die Oxydation von α-i-Cinchonin«, von Zd. H. Skraup und R. Zwerger.

Herr Prof. Dr. Friedrich Berwerth überreicht eine im Laboratorium der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des naturhistorischen Hofmuseums von ihm in Gemeinschaft mit Dr. Jan de Windt ausgeführte Arbeit, betitelt: »Untersuchungen von Grundproben des östlichen Mittelmeeres«. Gesammelt auf der I., III. und IV. Reise von Sr. M. Schiff ‚Pola‘ in den Jahren 1890, 1892 und 1893.

Das w. M. Herr Director E. Weiß erstattet einen vorläufigen Bericht über die Beobachtungen des Laurentiusstromes während der Nächte des 9. bis 12. August.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Ad. Franke: »Über ein dem Pinakon isomeres Glycol aus Aceton«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben die folgende Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium: »Über Carbonsäureester der Phloroglucine« (II. Abhandlung). von J. Herzig und F. Wenzel.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Berthelot M., Les carbures d'hydrogène 1851—1901. Recherches expérimentales. Tome I—III. Paris, 1901. 8⁰.

Bigourdan M. G., Annales célestes du dix-septième siècle. Paris, 1901. 4⁰.

Bourlet Carlo, Cours de Mathématiques à l'usage des élèves-architectes et ingénieurs. Paris, 1900. 8⁰.

Rabot Ch., Les variations de longueur des glaciers dans les régions arctiques et boréales. Genève et Bale, 1900. 8⁰.

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts in Paris: Carte photographique du Ciel. Zone +3, feuilles 118, 136; Zone +5, feuilles 125, 126, 175; Zone +7, feuilles 139, 151, 165, 166, Zone +9, feuilles 118, 135, 139, 155, 179; Zone +22, feuilles 103, 163; Zone +24, feuilles 92, 109, 110, 111, 113, 133.

— Atlas photographique de la Lune, publié par l'Observatoire de Paris, exécuté par M. M. Loewy et M. P. Puisseux. Fascicule 5, planches XXIV—XXIX. Paris, 1900.

Wiesner Julius, Karl Freiherr v. Hügel, Histologe, Geograph und Staatsmann. Gedenkrede. Wien, 1901. 8⁰.

Über die Oxydation von α-i-Cinchonin

von

Zd. H. Skraup und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns mitgetheilt,[1] dass das β-*i*-Cinchonin, mit Chromsäure oxydiert, zwar ebenso wie das Cinchonin in Cinchoninsäure übergeht, aber statt dem Merochinen, das nach Königs aus dem Cinchonin entsteht, eine diesem isomere Verbindung liefert, welche β-*i*-Merochinen genannt wurde.

Ferner ist für das β-*i*-Cinchonin festgestellt worden, dass es ebenso zweifach tertiär wie das Cinchonin ist, da es zwei isomere quaternäre Methyljodidverbindungen gibt, von denen die eine gegen Alkali recht beständig, die andere so wenig beständig ist, dass ihre Isolierung nicht gelang.

Es war für die Beziehungen zwischen Cinchonin, α- und β-*i*-Cinchonin von Wichtigkeit, auch die Oxydationsproducte des α-*i*-Cinchonins festzustellen und zu untersuchen, ob seine zwei Stickstoffatome gleichfalls tertiär gebunden sind.

Letzteres konnte zwar nicht mit derselben Sicherheit festgestellt, wie es beim Cinchonin möglich war, aber immerhin sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Das α-*i*-Cinchonin liefert gleichfalls zwei isomere quaternäre Jodmethylverbindungen, von denen die eine durch directe Vereinigung der Componenten, die andere als jodwasserstoffsaures Salz dann entsteht, wenn Jodmethyl mit dem Monojodhydrat des α-*i*-Cinchonins erhitzt wird.

[1] Monatshefte, 21, 532 (1900).

Es gelang nicht, aus der so entstehenden Verbindung die Jodwasserstoffsäure abzuspalten, ohne gleichzeitig die als Ammoniakbase vorhandene quaternäre Verbindung zu zersetzen, doch war nachzuweisen, und das ist jedenfalls die Hauptsache, dass die in dem Salze enthaltene Base jodhältig ist, demnach ein quaternäres Jodid sein muss. Da aber dieses schon bei gelindem Erwärmen mit Alkalien total zerstört wird, unter welchen das in gewöhnlicher Weise durch Vereinigung von Jodmethyl und freiem *α-i*-Cinchonin entstehende nicht zersetzt wird, muss Isomerie vorliegen.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte, die wiederholt und mit relativ großen Mengen des kostbaren Materials in Angriff kam, hat trotz ziemlich vieler Mühe die erhoffte Entscheidung nicht gebracht. Zwar war es leicht festzustellen, dass bei der Oxydation Cinchoninsäure entsteht, dass also der Chinolinkern im *α-i*-Cinchonin ganz so gebunden ist wie im *α-i*- und im gewöhnlichen Cinchonin, es gelang aber nicht, eine dem Merochinen analoge Verbindung zu fassen. Dieser Misserfolg dürfte zum Theile darin seinen Grund haben, dass *α-i*-Cinchonin von Chromsäure schwieriger angegriffen, dann aber tiefergreifend zersetzt wird, was auch erklären wird, dass als Oxydationsproduct in recht erheblicher Menge Essigsäure entsteht.

In jenen Fractionen der Oxydationsproducte, in welchen wir fruchtlos auf eine dem Merochinen isomere Verbindung gesucht haben, wurden in Form der Platindoppelsalze zwei Substanzen isoliert, die äußerst schwierig zu trennen sind, und die kleinen Mengen, die wir rein darzustellen vermochten, verdankten wir Zufälligkeiten. Die eine hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_5$ und ist vielleicht eine Dioxypiperidinbuttersäure, die andere ist nach der Formel $C_6H_{16}NO_5Cl$ zusammengesetzt und könnte eine Verbindung von 3 Mol. Krystallwasser mit einer gechlorten Piperidincarbonsäure sein. Wir müssen, da eine genauere Untersuchung infolge der Materialschwierigkeiten unmöglich war, diese Meinung mit allem Vorbehalt abgeben. Sollte sie zutreffen, dann wäre für das *α-i*-Cinchonin festgestellt, dass auch dessen zweite Hälfte den Piperidinring enthält.

Einwirkung von Jodmethyl auf α-Isocinchonin.

Jodmethyl-*α-i*-Cinchonin. 4·4 *g* Base wurden mit 0·9 cm^3 Jodmethyl und 20 cm^3 Äther im geschlossenen Rohre durch eine Stunde im kochenden Wasserbade erhalten. Die anfänglich klare Flüssigkeit war nach dem Erkalten zu einer schwach gelblichen Masse erstarrt. Nach dem Absaugen erhielt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol ziemlich derbe, kurze, anscheinend dreiseitige Prismen. Der Schmelzpunkt lag bei 252 bis 253°. Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen Krystalle erhalten, die bei 250 bis 251° schmolzen. Jungfleisch und Léger erwähnen die Verbindung gleichfalls,[1] in den sonst angeführten Eigenschaften stimmen die Körper überein, nur erscheint von den beiden Forschern als Schmelzpunkt 235° angegeben. Anderseits haben Jungfleisch und Léger den Schmelzpunkt für die isomere β-*i*-Cinchoninverbindung mit 253° angegeben, während der eine von uns ihn bei 232·5° fand, es liegt also bei den genannten zwei Chemikern zweifellos eine Verwechselung der zwei Präparate vor.

α-i-Cinchoninmethyljodid. Neben dem vorbeschriebenen Anlagerungsproduct aus Jodmethyl und *α-i*-Cinchonin existiert noch ein zweites Isomeres, das in reinem Zustande zwar nicht erhalten werden konnte, nichtsdestoweniger aber in Form seines jodwasserstoffsauren Salzes gut charakterisiert ist.

Letzteres erhält man leicht aus dem sogenannten neutralen *α-i*-Cinchoninjodhydrat. Dieses Salz lässt sich bequem darstellen, wenn man die heiße Lösung des leicht zugänglichen sauren Jodhydrates von *α-i*-Cinchonin mit der berechneten Menge etwa normaler Natronlauge vermischt. Beim Erkalten krystallisiert das schwerlösliche farblose Salz in Form glänzender ungefärbter Prismen aus. Jungfleisch und Léger geben an,[2] dass es leicht löslich ist, wir fanden es in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem mäßig leicht löslich. Es scheint schwerer löslich zu sein wie das gelbe Bijodhydrat.

---

[1] Compt. rend., 106, 657 (1888).
[2] Compt. rend., 106, 659 (1888).



12·7 *g* des am Wasserbade getrockneten Salzes wurden mit 12 *cm*³ Methylalkohol, 8 *cm*³ Chloroform und 1·8 *cm*³ Jodmethyl durch eine Stunde im geschlossenen Rohre im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohre pomeranzengelbe, deutlich ausgebildete sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkte 247 bis 248°, der sich auch nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Methylalkohol nicht änderte.

0·2225 *g* Substanz, die beim Trocknen im Vacuum nichts an Gewicht verloren hatte, gab 0·1848 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

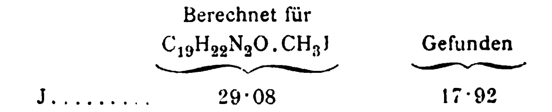
	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ$	Gefunden
J.......	44·98	44·88

Bei Behandlung des Salzes mit Alkalicarbonaten oder -Hydroxyden blieb es entweder ganz unverändert oder es wurde unter Dunkelfärbung in amorphe Verbindungen tiefer zersetzt. Es gelang aber dann doch, nachzuweisen, dass es als Base eine quaternäre Jodmethylverbindung enthält.

0·5 *g* des Salzes wurden mit wenig Alkohol angerieben, hierauf Chloroform und so viel Sodalösung zugefügt, dass stark alkalische Reaction eintrat. Das Chloroform zeigt jetzt nach dem Durchschütteln intensiv gelbe Farbe. Die chloroformische Lösung wurde mehrfach mit kleinen Mengen Wassers gewaschen, bis in diesem die Jodreaction nicht mehr merklich abnahm. Jetzt wurde das Chloroform abgedunstet und der amorphe Rückstand im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet, was fast einen Monat dauerte, und dann die Jodbestimmung ausgeführt.

0·3605 *g* vacuumtrockener Rückstand gab 0·1196 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$	Gefunden
J.........	29·08	17·92

Dieser Unterschied von 11 % an Jodgehalt ist zwar absolut recht groß; wenn man aber bedenkt, dass, wie Skraup[1] beschrieb, auch bei β-*i*-Cinchonin ähnliche Verhältnisse obwalten, so kann darin, dass die aus dem jodwasserstoffsauren Salz abgeschiedene und von Chloroform aufgenommene Base immerhin eine so reichliche Menge Jod enthielt, der Beweis erblickt werden, dass auch hier ein quaternäres Jodid vorliegt. Damit ist aber festgestellt, dass das α-*i*-Cinchonin ebenso wie das Cinchonin und β-*i*-Cinchonin eine zweifach tertiäre Base ist, demnach bei Verwandlung von Cinchonin in α-*i*-Cinchonin die N-Bindungen nicht alteriert werden.

Oxydation von α-*i*-Cinchonin.

Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie sie Skraup[2] für das Cinchonin beschrieben hat, mit Chromsäure vorgenommen und im allgemeinen auch das dort angegebene Mengenverhältnis von Base, Schwefelsäure und Chromsäure beibehalten.

Bei der ersten Oxydation zeigte es sich, dass nur 60 % der Base angegriffen wird. Infolge dessen wurde bei einem späteren Versuche die den 40 % unveränderter Base entsprechende Chromsäuremenge mehr verwendet. Die Ausbeute an Oxydationsproducten, welche der »zweiten Hälfte« entstammten, war aber eher geringer denn größer, und darum wurde bei den weiteren Versuchen wieder das alte Verhältnis genommen.

Im ganzen kamen 375 *g* der kostbaren Base zur Verwendung. Es wurde hiebei auf krystallisierte Substanz verzichtet und begnügten wir uns, gewogene Mengen mehrfach umkrystallisierten Bijodhydrates, in heißem Wasser gelöst, mit überschüssiger Kalilauge zu fällen und die ölig abgeschiedene Base so lange unter Wasser umzuschmelzen, bis das abgegossene Wasser kein Jod mehr enthielt. Es wurde sodann in den berechneten Mengen von Wasser und Schwefelsäure gelöst und kochend Chromsäure zugelassen.

---

[1] Monatshefte, XXI, 522.

[2] Liebig, Ann., 201, 294.

Während der Dauer des Erhitzens ist fortwährend ziemlich lebhafte Kohlensäureentwickelung wahrnehmbar. Bei dem ersten Versuche wurde auch ein Theil der Flüssigkeit abdestilliert, um zu sehen, ob sich im Destillate Ameisensäure finden werde. In demselben wurde auch das Auftreten der nadelförmigen Kryställchen wahrgenommen, die Geruch nach frischen Tannenzapfen zeigten, wie dies gelegentlich der Oxydation von Cinchonin und β-*i*-Cinchonin und endlich bei Allocinchonin, worüber erst später berichtet werden soll, beobachtet wurde.

Ein Theil des Destillates gab mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen sich rasch schwärzte. Der größte Theil wurde mit Barytwasser neutralisiert; nach dem Einengen von etwas Bariumcarbonat abfiltriert, krystallisierte bei ruhigem Stehen ein Barytsalz in langen derben Nadeln.

I. 0·1413 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben geglüht 0·1094 *g* $BaCO_3$.
II. 0·1823 *g* » » » » » » 0·1406 *g* »
III. 0·1559 *g* Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0110 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Ba(CH_3COO)_2$	Gefunden I	Gefunden II
BaO....	60·05	60·14	59·90

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2+H_2O$	Gefunden
H_2O....	6·60	7·06

Demnach ist von flüchtigen Säuren neben Ameisensäure auch Essigsäure entstanden.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde durch Reduction mit schwefeliger Säure, Ausfällen mit Kaliumhydroxyd etc. genau so verarbeitet, wie es beim Cinchonin und β-*i*-Cinchonin seinerzeit beschrieben worden ist, und ein schmutzigviolettes Kupfersalz erhalten, aus welchem ein Chlorhydrat von den Eigenschaften der salzsauren Cinchoninsäure und diese selber erhalten wurde.

Ihr Schmelzpunkt wurde mit 256° (corrigiert) bestimmt.

0·3011 *g* lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0525 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7NO_2+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	17·23	17·44

Ferner wurde das charakteristische Kupfersalz der Säure dargestellt, und die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1514 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, hinterlassen nach dem Glühen 0·0291 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Cu(C_9H_6NO_2)_2$	Gefunden
CuO	19·52	19·22

Demnach entsteht bei der Oxydation von α-*i*-Cinchonin ebenso wie bei der von Cinchonin und β-*i*-Cinchonin die Cinchoninsäure, und der chemische Unterschied der Basen erstreckt sich auf den Chinolinkern nicht.

Behufs weiterer Untersuchung der Oxydationsproducte wurde das Filtrat vom cinchoninsauren Kupfer mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Kali als Kaliumsulfat durch Alkohol ausgefällt und das Filtrat von diesem in die Barytsalze übergeführt. Durch Alkohol wurde diese in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Theil zerlegt, ähnlich wie es für die Oxydationsproducte von Cinchonin und β-*i*-Cinchonin beschrieben worden ist.

A. Untersuchung des alkohollöslichen Theiles.

Der alkohollösliche Theil wurde mit Quecksilberchlorid im Überschusse versetzt. Es fiel ein in der Hitze öliges Quecksilbersalz aus, welches systematisch mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht wurde. Durch eine sehr um-

ständliche Fractionierung gelang es, drei Hauptfractionen zu erhalten, von denen die eine schon in Wasser, die andere in verdünnter Salzsäure löslich, die dritte auch in Salzsäure unlöslich ist. Das in verdünnter Salzsäure lösliche Quecksilberdoppelsalz ist im wesentlichen das der Cinchoninsäure.

Die in Salzsäure unlösliche Fraction ist das Quecksilberdoppelsalz des *α-i*-Cinchonindichlorhydrates. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft, krystallisierte letzteres ohne Schwierigkeit, während uns seinerzeit dessen Reindarstellung aus den Componenten große Schwierigkeiten bereitet hat.

Dieser Umstand, wie der weitere, dass das Salz beim Trocknen leicht Salzsäure verliert, hat die Identificierung einige Zeit verzögert. Die sonstigen Eigenschaften wurden mit den schon von uns beschriebenen übereinstimmend gefunden.

I. 0·2858 *g* Substanz verloren, bei 100° ³/₄ Stunden getrocknet, 0·0446 *g* an Gewicht.

II. 0·1451 *g* Substanz verloren, bei 100° ³/₄ Stunden getrocknet, 0·0235 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2+4H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
$4H_2O$ ...	16·41	15·60	16·20

I. 0·2412 *g* Trockensubstanz gaben 0·1853 *g* AgCl.

II. 0·1187 *g* Trockensubstanz gaben 0·2756 *g* CO_2 und 0·0718 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2$	Gefunden
Cl	19·31	19·00
C	62·09	63·32
H	6·58	6·77

Das Chlorhydrat gab mit Jodkalium das charakteristische Dijodhydrat des *α-i*-Cinchonins und ein Platindoppelsalz in orangegelben Krystallen mit 1 Mol. H_2O, wie es Jungfleisch

und Léger angeben, und die freie Base aus ersterem krystallisierte aus Äther in den charakteristischen dicken Prismen mit dem Schmelzpunkte 127 bis 128°.

Die in Wasser leicht löslichen Doppelsalze, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gaben einen nicht krystallisierenden Syrup, bei welchem verschiedene Versuche, krystallisierende Verbindungen herzustellen, versagten; nur mit Platinchlorid war man glücklicher.

Der Syrup mit etwa seinem gleichen Gewichte krystallisierter Chloroplatinwasserstoffsäure vermischt, lässt bald ein pulveriges gelbes Salz ausfallen, das im wesentlichen Kaliumplatinchlorid ist. Späterhin fallen orangegelbe Prismen *(A)* aus, die sich durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit Ätheralkohol von der Mutterlauge trennen lassen. Letztere gibt keine weitere Krystallisation mehr; mit Schwefelwasserstoff von Platin befreit, gibt sie mit Goldchlorid ölige, nicht krystallisierende, mit Zinkjodid, Cadmiumjodid, ebenso mit anderen Alkaloidreagentien, wie Phosphormolybdänsäure, keine oder sehr geringe Fällungen, dagegen mit Phosphorwolframsäure einen reichlichen Niederschlag. Es wurde daher mit diesem Reagens völlig ausgefällt, und aus dem Niederschlag sowohl, als auch aus der Mutterlauge durch Barythydrat die Phosphorwolframsäure wieder abgeschieden, der Barytüberschuss mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt und sodann wieder eingedampft. Während der Syrup aus dem Niederschlag durch Phosphorwolframsäure auch jetzt keinerlei krystallisierende Verbindungen geben wollte, konnte man aus dem Syrup, erhalten aus dem Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag, jetzt mit Platinchlorid Krystallisationen *(B)* erhalten.

Die Platinsalze *A* und *B* sind sowohl im Ansehen, als auch sonst wenig verschieden. Sie bilden orangegelbe Nadeln, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heißem sehr leicht, in absolutem Alkohol schwierig löslich sind. Der Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen wechselt sehr und ebenso auch die Zusammensetzung. Es liegen in beiden Fractionen Gemische vor, die äußerst schwierig zu trennen sind und deren Zusammensetzung überdies auch noch von der Menge der Chromsäure, die bei der Oxydation in Anwendung kam, abhängig ist.

Versuche, die Trennung in anderer Weise, etwa durch die Golddoppelsalze, vorzunehmen, mussten aufgegeben werden, da entweder keine Krystallisation zu erzielen war oder wie bei den Golddoppelsalzen starke Reduction eintrat. Trotz einer recht umständlichen Fractionierung und zahlreicher Analysen waren die Ergebnisse recht dürftig.

Vor allem sei erwähnt, dass unter den Platindoppelsalzen keines vorhanden war, dessen Analyse auf eine dem Merochinen isomere Verbindung deuten würde.

Nur zwei Doppelsalze von constanter Zusammensetzung und leider infolge der verlustreichen Fractionierung in sehr kleinen Mengen waren zu constatieren.

Das eine findet sich vorwiegend (als Platinsalz *A*), wenn mit derselben Chromsäuremenge wie beim Cinchonin oxydiert worden war, in den direct nach dem Zusatze von Platinchlorid ausgefällten Fractionen. Es schmilzt höher wie das andere später zu erwähnende, und zwar immer oberhalb 220°. Den höchsten Schmelzpunkt fanden wir hiebei bei 227°.

Die drei angeführten Analysen wurden mit einem Präparat, nach jedesmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, beziehlich verdünntem Weingeist vorgenommen, wobei sich die Zusammensetzung im wesentlichen nicht änderte.

Es krystallisiert wasserfrei und wurde bei 110° getrocknet.

I. 0·3067 *g* gaben 0·1360 *g* CO_2, 0·0727 *g* H_2O und 0·1029 *g* Pt.
II. 0·2892 *g* » 0·1293 *g* » 0·0707 *g* » » 0·0980 *g* »
III. 0·2466 *g* » 0·1112 *g* » 0·0576 *g* » » 0·0831 *g* »

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C.........	12·09	12·18	12·29
H.........	2·63	2·71	2·60
Pt	33·55	33·88	33·69

Aus diesen Analysen berechnet sich anscheinend als einfachste Formel $C_6H_{11}NO_4 . H_2PtCl_6$, nach welchen das Chloroplatinat einer Dioxypiperidincarbonsäure vorliegen könnte:

In 100 Theilen:

C	12·61
H	2·31
Pt	34·13

Die weitere Untersuchung zeigte aber, dass diese Annahme nicht zutrifft.

Das Chloroplatinat wurde in heißem Wasser gelöst, sehr vorsichtig mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Länger als nothwendiges Einleiten muss hiebei vermieden werden, da sonst intensive Röthung der Flüssigkeit eintritt, die bei vorsichtigem Arbeiten ganz farblos bleibt. Das vom Schwefelwasserstoffniederschlag getrennte Filtrat hinterließ eingedunstet einen nahezu farblosen Syrup, der, mit etwas Alkohol übergossen, in ziemlich große tafelförmige Krystalle übergieng, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind und sich deshalb leicht von der Mutterlauge trennen und umkrystallisieren ließen.

Sie schmelzen bei 123°.

Die Substanz verliert im Vacuum nicht an Gewicht.

0·1338 *g* gaben 0·1418 *g* CO_2 und 0·0720 *g* H_2O.
0·1397 *g* gaben 0·1579 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_{17}O_5NCl_2$	Gefunden
C	28·35	28·90
H	6·69	5·75
Cl	27·95	27·95

Die Lösung des Chlorhydrates gibt mit Goldchlorid ein gut krystallisierendes Goldsalz, aber unter sehr starker Reduction.

Die Analysen des Platindoppelsalzes und des aus ihm erhaltenen chlorwasserstoffsauren Salzes sind schwierig zu deuten.

Das Salz enthält sicherlich beide Chloratome sehr locker gebunden; denn mit Silbernitrat fällt Chlorsilber schon in der Kälte vollständig aus, da bei längerem Erwärmen eine Zunahme der Fällung nicht zu beobachten ist. Man kann aber deshalb doch nicht ohneweiters annehmen, dass in dem Chlorhydrat auf 1 Atom N 2 Molecüle HCl vorhanden wären; eines der Chloratome wird deshalb an Kohlenstoff gebunden anzunehmen

sein. Ist das im Chlorhydrat der Fall, dann muss solches auch vom Chloroplatinat gelten, und unter dieser Annahme berechnet sich dann als einfachste Formel $C_{10}H_{12}NO_2PtCl_7$, d. i. die eines Doppelsalzes von Chloroplatinwasserstoffsäure mit $C_6H_{10}NO_2Cl$, d. i. eine gechlorte Piperidincarbonsäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_2PtCl_7$	Gefunden im Mittel
C	12·50	12·19
H	2·12	2·65
Pt........	33·82	33·77

Für das Chlorhydrat müsste man die Formel $C_6H_{17}Cl_2NO_5$ annehmen, das wäre ein 3 Molecüle Krystallwasser enthaltendes Chlorhydrat der gechlorten Piperidincarbonsäure $C_6H_{10}ClNO_2(HCl)+3H_2O$.

Wir verhehlen uns nicht, dass gegen diese Annahme mancherlei einzuwenden ist.

Nur ein Umstand kann als Stütze angeführt werden; die Piperidincarbonsäuren und ihnen verwandte Verbindungen liefern, soweit wir uns orientieren konnten, Platindoppelsalze durchwegs dadurch, dass auf 1 Molecül Chloroplatinsäure 2 Molecüle stickstoffhältiger Verbindung kommen. Unsere Salze enthalten auf 1 Molecül Chloroplatinsäure 1 Molecül des stickstoffhältigen Complexes, und speciell von uns ausgeführte Versuche, durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser diese »sauren« Chloroplatinate in die normalen »neutralen« zu zerlegen, misslangen. Enthalten die vorliegenden Piperidinabkömmlinge aber Chlor und ist ihr elektropositiver Charakter dadurch vermindert, dann erklärt sich die beobachtete Anomalie.

Materialmangel verhinderte, diese Schlussfolgerung durch Bestimmung des Chlorgehaltes im Chloroplatinate weiter zu stützen.

Ein zweites Chloroplatinat, welches im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen dem schon beschriebenen sehr ähnlich war, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt hatte, der zwar bei den einzelnen Fractionen nie ganz gleich war, aber im allgemeinen 200° sehr nahe lag, erhielten wir gleichfalls

als Platinsalz *A*, wenn bei der Oxydation des α-*i*-Cinchonins die $1^1/_2$-fache Menge Chromsäure wie sonst verwendet worden war. Auch dieses verändert seine Zusammensetzung beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht und enthält auf 1 Molecül Platinchlorwasserstoff 1 Molecül des stickstoffhältigen Complexes.

Es wurde bei 110° getrocknet.

0·3935 *g* gaben 0·2004 *g* CO_2 und 0·0975 *g* H_2O und 0·0898 *g* Pt.
0·2426 *g* » 0·1695 *g* » » 0·0802 *g* » » 0 0738 *g* »

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	18·62	18·96
H	3·67	3·60
Pt	30·59	30·42

Die Menge reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus. Unter der Annahme, dass der mit der Chloroplatinwasserstoffsäure verbundene Complex nur aus C, H, N und O besteht, berechnet sich als einfachste Formel $C_{10}H_{15}NO_5 . H_2PtCl_6$, das wäre etwa eine Dioxypiperidinbuttersäure.

Nimmt man an, dass die Königs'sche Cinchoninformel auch für das α-*i*-Cinchonin in Betracht kommt, dann wäre die Entstehung einer derartigen Verbindung immerhin möglich. Die Platinsalze *B* wurden in umständlicher Weise fractioniert. Es ist uns jedoch nicht gelungen, bestimmt einheitliche Fractionen zu erhalten. Die zahlreichen Analysen deuten darauf hin, dass kaum auflösbare Gemische der beiden beschriebenen Platindoppelverbindungen vorliegen.

B. Untersuchung des alkoholunlöslichen Theiles.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Barytsalze wurde noch mehrfach durch Lösen in wenig Wasser und Vermischen mit Alkohol möglichst von allen löslichen Antheilen befreit. Hierauf wurde das alkoholunlösliche Barytsalz in Wasser gelöst und heiß durch Schwefelsäure von Baryum befreit, dann in eine heiße Aufschlämmung von Bleicarbonat in Wasser gegossen und so lange am kochenden Wasserbade digeriert.

bis die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hatte. Nachdem das ungelöste Bleicarbonat durch heißes Wasser von allen löslichen Antheilen befreit war, wurde das Filtrat eingedampft und das Bleisalz durch Umfällen aus Wasser mit Alkohol gereinigt, wobei es schließlich gelang, dasselbe, wenn auch amorph, so doch in fester Form zu erhalten, was verhältnismäßig leicht durch Trocknen im Vacuum bei Wasserbadtemperatur gelang. Es wurden mehrere Bleibestimmungen verschiedener Fractionen gemacht, die wenig übereinstimmende Zahlen lieferten, im allgemeinen stets mehr, als sich für cincholoiponsaures Blei berechnet.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$
Pb	35·73
C	33·16
H	4·14

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Pb	40·21	35·45	37·07	38·56	38·60	38·98	39·51	40·43
C		28·98						
H		4·11						

Die eine Fraction, deren Bleigehalt gleich dem ist, welcher dem cincholoiponsauren Salz zukommt, weicht im Kohlenstoffgehalt wesentlich ab. Es lässt sich also nur so viel muthmaßen, dass die Säure weniger Kohlenstoff haben dürfte wie die Cincholoiponsäure.

Aus dem Rest des Barytsalzes versuchten wir eine Nitrososäure zu gewinnen, wie der eine von uns sie aus dem rohen Barytsalz der Cincholoiponsäure dargestellt hat. Sie entstand, blieb aber amorph und ebenso alle Derivate, die wir darzustellen versuchten.

Über einige physikalische Eigenschaften von α- und β-*i*-Cinchonin

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Wie ich vor einiger Zeit gelegentlich hervorgehoben habe, wäre es nicht unmöglich, dass die im Titel genannten zwei Basen, von denen die erste rechts-, die zweite linksdrehend ist, optische Antipoden sind. Der Schmelzpunkt wird von den meisten Beobachtern für beide Basen innerhalb weniger Grade angegeben und auch das Drehungsvermögen sehr annähernd gleich gefunden. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze von α- und β-*i*-Cinchonin sind allerdings wesentlich verschieden. So liefert α-*i*-Cinchonin ein sehr schwer lösliches Bijodhydrat und ein sehr leicht lösliches Monochlorhydrat, während beim β-*i*-Cinchonin die Löslichkeit der betreffenden Salze gerade verkehrt ist. Auch sind bei sehr zahlreichen Trennungen beider Basen, die im hiesigen Institute ausgeführt worden sind, niemals Andeutungen aufgetreten, dass racemische Verbindungen bei ihnen bestehen; immerhin schien es nützlich, durch möglichst genaue Bestimmungen festzustellen, ob sie als optische Antipoden überhaupt in Betracht genommen werden könnten.

Das α-*i*-Cinchonin ist durch Einwirkung von bei niedriger Temperatur gesättigter Salzsäure, das β-*i*-Cinchonin durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Cinchonin dargestellt worden. Das erste wurde als Bijodhydrat, das zweite

als Monochlorhydrat durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die freien Basen habe ich ursprünglich in der bisher ausschließlich ausgeführten Weise durch Krystallisieren aus trockenem Äther zu reinigen gesucht. Es hat sich aber gezeigt, dass auch, wenn alkoholfreier Äther verwender wird, um die aus der wässerigen Salzlösung abgeschiedenen Basen aufzunehmen, beim Trocknen desselben mit Ätzkali oder Pottasche nicht unerhebliche Mengen anorganischer Substanz in die ätherische Lösung und die Krystallisationen, welche diese nach dem Concentrieren gibt, übergehen. Ferner wurde beobachtet, dass beim fractionellen Krystallisieren wenn auch unbedeutende, doch deutlich wahrnehmbare Mengen schwerer löslicher Basen auftreten, die möglicherweise durch Einwirkung von Ätzkali entstanden sind. Die Sache wurde nicht weiter verfolgt, da es sich zeigte, dass diese Schwierigkeiten zu vermeiden sind, wenn die aus Äther erhaltenen Rohkrystallisationen aus leicht siedendem Petroläther weiter umkrystallisiert werden.

Die erwähnten Verunreinigungen bleiben bei wiederholtem fractionellen Lösen in der Hitze ungelöst, und nach dem Concentrieren der Petrolätherauszüge erhält man unschwer vollkommen reine und ungefärbte Basen.

Das Umkrystallisieren wurde über das Stadium, in welchem die Krystallisationen beim Lösen in Petroläther sich einheitlich erwiesen, noch zweimal fortgesetzt.

Aus Petroläther schießen α- und β-*i*-Cinchonin in langen weißen Prismen an.

Der Schmelzpunkt beider Basen ist nun in der That so gut wie gleich.

Dreimal aus Äther krystallisiert:

	Sintern	Schmelzen
α-*i*-Cinchonin	125°	125·5—126·5°
β-*i*-Cinchonin	125·5°	125·5—126·5°

Sodann wiederholt aus Petroläther krystallisiert:

α-*i*-Cinchonin:

Schwerlöslichste Fraction	126—126·5°
Aus den Mutterlaugen	125—126

β-*i*-Cinchonin:

Schwerlöslichste Fraction ....126—127°
Aus den Mutterlaugen ....126—126·5°

Bemerkenswert ist, dass die den aus Äther krystallisierten Basen anhaftenden Verunreinigungen auf den Schmelzpunkt so gut wie ohne Einfluss sind.

Drehungsvermögen.

Die krystallisierten Basen verlieren beim Trocknen etwa 0·3% an Gewicht. Beim Abwägen der Substanz wurde der Trockenverlust in Rechnung gezogen. Als Lösungsmittel wurde ausschließlich absoluter Alkohol verwendet, die Temperatur war durchwegs 18°, die Beobachtungen erfolgten im Apparate von Lippich. Es wurde ausschließlich Substanz verwendet, die zuerst aus Äther und dann mehrfach aus Petroläther krystallisiert war.

α-*i*-Cinchonin.

$p = 4{\cdot}998 \qquad d\frac{18}{4} = 0{\cdot}8113 \qquad l = 1\,dcm \qquad \alpha = +1{\cdot}993$

$[\alpha]_D = +49^\circ 74.$

$p = 1{\cdot}0028 \qquad d\frac{18}{4} = 0{\cdot}8000 \qquad l = 1\,dcm \qquad \alpha = +0{\cdot}416$

$[\alpha]_D = +51^\circ 85.$

$p = 0{\cdot}9936 \qquad d\frac{20}{4} = 0{\cdot}7981 \qquad l = 3\,dcm \qquad \alpha = +1{\cdot}241$

$[\alpha]_D = +51^\circ 77.$

$p = 0{\cdot}4999 \qquad d\frac{18}{4} = 0{\cdot}7981 \qquad l = 3\,dcm \qquad \alpha = +0{\cdot}593$

$[\alpha]_D = +49^\circ 54.$

β-*i*-Cinchonin.

$p = 5{\cdot}008 \qquad d\frac{18}{4} = 0{\cdot}8114 \qquad l = 1\,dcm \qquad \alpha = -2{\cdot}525$

$[\alpha]_D = -62^\circ 14.$

$p = 1{\cdot}008 \qquad d\frac{18}{4} = 0{\cdot}7997 \qquad l = 1\,dcm \qquad \alpha = -0{\cdot}463$

$[\alpha]_D = -57^\circ 85.$

$p = 1 \cdot 0019 \quad d\frac{18}{4} = 0 \cdot 7995 \quad l = 3\,dcm \quad \alpha = -1 \cdot 396$

$[\alpha]_D = -58°26.$

$p = 0 \cdot 5000 \quad d\frac{18}{4} = 0 \cdot 7981 \quad l = 3\,dcm \quad \alpha = -0 \cdot 714$

$[\alpha]_D = -59°81.$

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Wert von $[\alpha]_D$ bei beiden Basen auch bei geänderter Concentration so verschieden ist, dass sie sicherlich als optische Antipoden nicht in Betracht kommen.

Auffallend ist, dass bei beiden Basen für $p = 1$ die Werte von $[\alpha]_D$ unregelmäßig herausfallen, bei *α-i*-Cinchonin nach oben, bei β-*i*-Cinchonin, wo die Abweichung besonders merklich ist, nach unten.

Die Bestimmungen für $p = 1$ sind wiederholt worden und der Sicherheit halber mit einer dreimal so langen Flüssigkeitsschicht; es wurde aber dasselbe gefunden.

Herr Dr. Ippen, Assistent im mineralogischen Institute hatte die Güte, Krystallmessungen auszuführen. Hiebei kamen bei beiden Basen Krystalle in Anwendung, die aus Petroläther angeschossen waren. Ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine Unterstützung. Er theilte Folgendes mit:

»Von beiden Verbindungen waren die Krystalle ziemlich klein, nur nach der Längsaxe am meisten ausgebildet, außerdem sehr leicht zerbrechlich, theilweise auch unvollkommen ausgebildet, so dass die Messungen, die hier in Flächenwinkeln gegeben sind, nur den Wert von Näherungsbestimmungen haben können. *α-i*-Cinchonin war dabei unvollkommener als β-*i*-Cinchonin.

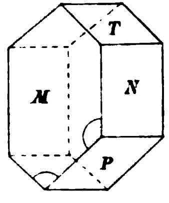


Fig. 1.

β-*i*-Cinchonin.

$P = P\infty$
$N = \infty P\infty$
$M = \infty P\infty$
$T = 0P.$

Typus der Krystalle durch Vorwalten der Flächen *M* lang tafelförmig. Nach oft wiederholten Messungen ergaben sich:

$$\sphericalangle T/P = 108°$$
$$\sphericalangle N/P = 127 \cdot 2°$$
$$\sphericalangle T/M = 124 \cdot 3°.$$

β-*i*-Cinchonin.

Die Aufstellung ist so gewählt, dass die Krystalle von α-*i*-Cinchonin auf die von β-*i*-Cinchonin bezogen werden können. Der Typus der Krystalle ist ein ganz anderer, indem *M* und *N* beinahe gleichwertig ausgebildet sind oder sogar

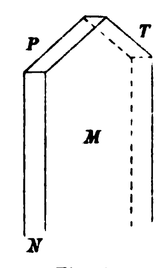


Fig. 2.

N die Fläche *M* an Ausbildung überwiegt. Selbstverständlich sind dadurch die Flächen *P* und *T* mehr nach der Kante *T/M*, beziehentlich *N/P* in die Länge gerückt, während sie im β-*i*-Cinchonin nach den Kanten *P/M*, beziehungsweise *T/M* verlängert sind.

$$T/P = 152°$$
$$N/P = 145°$$
$$\sphericalangle M/T = 105°.$$

Unterschiede genug, um beide Verbindungen als heteromorph zu erkennen.

Optisch verhalten sich sowohl α- als β-*i*-Cinchonin pseudorhombisch, indem beide auf *M* sowie *N* gerade Auslöschung besitzen. Da die leichte Zerbrechlichkeit der Krystalle eine ausreichende Untersuchung nicht gestattete, so konnte nicht weiter verfolgt werden, ob nicht vielleicht die Axenebene im Sinne von *P* liege.«

Nachdem aus den physikalischen Eigenschaften von α- und β-*i*-Cinchonin hervorgeht, dass sie enantiomorphe Formen nicht sind, gewinnt ihr optisches Drehungsvermögen verglichen mit dem des Cinchonins und Allocinchonins an Interesse.

Ich habe schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass Größe und Richtung des Drehungsvermögens dieser vier Basen (Cinchonin +230°, α-*i*-Cinchonin +50°, β-*i*-Cinchonin —60°, Allocinchonin +160°) sich in demselben Maße ändert wie die Löslichkeit der Basen in Äther und Alkohol.

Parallel damit geht die Änderung in anderen Richtungen, so in der Fähigkeit und Leichtigkeit in Ketoformen überzugehen u. a. Hierüber soll aber erst mitgetheilt werden, wenn die Untersuchung des Allocinchonins abgeschlossen ist.

Notiz über Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Die Herren Jungfleisch und Léger haben vor einiger Zeit[1] über die im Titel genannten Alkaloide Angaben veröffentlicht, die ihrem wesentlichen Inhalte nach identisch sind mit den Beobachtungen, die andere Chemiker in den letzten Jahren vor ihnen schon mitgetheilt haben und deren sie mit keinem Worte erwähnen. So theilen sie mit, dass das Cinchonifin, welches sie vor längerer Zeit beim Kochen von Cinchonin mit mäßig verdünnter Schwefelsäure erhalten und als neues Individuum beschrieben haben, identisch sei mit dem längst bekannten Cinchotin (Hydrocinchonin) von Ceventon und Willm.

Diese Identität ist schon von Hesse[2] als mehr denn wahrscheinlich gemacht und von mir späterhin außer allen Zweifel gesetzt worden,[3] und das auf Grund von Beobachtungen, welche im wesentlichen dieselben sind wie die von Jungfleisch und Léger.

Für das basische Cinchotinsulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4$ geben die zwei Chemiker als neu an, dass es wechselnden Krystallwassergehalt besitze, einmal 12 Molecüle, wie ich es seinerzeit beobachtet habe,[4] dann 2 Molecüle enthalten könne. Auch hiebei erwähnen sie nicht, dass O. Hesse[5] nicht weniger wie

[1] Compt. rend., 132, 410 und 828 (1901).

[2] Liebig's Annalen, 260, 220.

[3] Monatshefte für Chemie, 20, 578 (1899) und 21, 516 u. ff. (1900).

[4] Liebig's Annalen, 197, 371.

[5] Ebenda, 300, 48 u. ff.

vier verschiedene Krystallwasserverbindungen mit 2, 6, 9 und 12 Molecülen beschrieben hat, darunter auch diejenigen, welche Jungfleisch und Léger aufgefunden haben.

Die auffallendste Eigenschaft des Cinchotins, durch welche es seinerzeit von Coventon und Willm entdeckt wurde, dass es nämlich von Kaliumpermanganat auffallend schwieriger angegriffen wird wie das Cinchonin, wird von ihnen endlich in einer Weise erwähnt, die zu einem Missverständnis führen könnte.

Cinchotin wird von Permanganat allerdings auch angegriffen, wie sie beschreiben, aber doch so viel träger, dass diese Reaction trotzdem sehr charakteristisch ist und zur raschen Unterscheidung des Cinchotins von den meisten Chinabasen dienen kann.

Denn während eine Lösung von 1 *g* neutralen Cinchoninsulfat in 50 cm^3 Wasser dreiprocentige Permanganatlösung Tropfen für Tropfen augenblicklich reduciert, bleibt eine äquivalente Cinchotinlösung, mit einem Tropfen vermischt, 20 Secunden ganz klar und nach einer Minute noch deutlich violett gefärbt.

Jungfleisch und Léger geben weiter an, dass das Cinchotin dem Cinchonin äußerst hartnäckig anhaftet und auch durch oftmaliges Umkrystallisieren des neutralen Cinchoninsulfates $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ nicht vollständig zu entfernen ist.

Ganz dasselbe habe ich schon früher in Gemeinschaft mit J. Medanich[1] mitgetheilt.

Vom thunlichst cinchotinfreien neutralen Cinchoninsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$ geben sie an, dass es in Wasser schwieriger löslich ist, als für das cinchotinhältige Präparat in der Literatur angegeben ist. Auch dieses ist schon, und zwar von v. Cordier[2] mitgetheilt, welcher für 20° die Löslichkeit in Wasser mit 1:74, also in Übereinstimmung mit den Herren Jungfleisch und Léger bestimmte, die bei 12° das Verhältnis 1:72 gefunden haben.

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 516 (1900).

[2] Ebenda, 19, 470 (1898).

Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1901.)

Bekanntlich versagt die sonst so exacte Methoxylbestimmung nach Zeisel[1] bei schwefelhaltigen Substanzen, indem ein bedeutendes Minus an Methoxyl gefunden wird. Wenngleich das Problem, die Zeisel'sche Methode für alle schwefelhaltigen Körper zu adaptieren, derzeit noch als ungelöst bezeichnet werden muss, so lässt sich doch, wie im nachstehenden gezeigt wird, die Zeisel'sche Methode jenen schwefelhaltigen Substanzen anpassen, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge verseifbar sind, also auf die Carbonsäure- und Sulfosäureester. Das Princip der Bestimmung besteht darin, dass Verseifung des Esters und Bildung des Jodmethyls nicht im selben Raume vorgenommen werden, sondern dass die Verseifung durch siedende Kalilauge erfolgt, das Gemisch von Wasser- und Alkoholdampf durch geglühtes Kupfersulfat getrocknet wird, der Alkohol sodann durch eisgekühlte Jodwasserstoffsäure absorbiert wird, die ihn dann beim Erhitzen in Form von Jodmethyl abgibt. Nachdem aus der Kalilauge weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure entweichen können, ist die Bildung von Mercaptan in der Jodwasserstoffsäure ausgeschlossen.

---

[1] Zeisel, Monatshefte für Chemie, VI, 989, VII, 406.

Der Apparat besteht aus einem kleinen, circa 15 cm^3 fassenden Fractionierkölbchen (Verseifungskölbchen) mit rechtwinkelig gebogenem Ansatzrohre. In dieses Kölbchen kommt die Substanz und die zur Verseifung dienende Lauge. Das Ansatzrohr ragt in ein U-Rohr, welches mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr schließt sich das Absorptionsgefäß an, wozu ich einen Winkler'schen Absorptionsapparat gewählt habe, der einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz trägt, der so dimensioniert sein soll, dass er mehr als das doppelte der Jodwasserstoffsäure fasst, die in den Windungen des Apparates enthalten ist. Diese Vorrichtung wird mit dem Zeisel'schen Apparate verbunden.

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlensäurestrom ausführen, sondern der Apparat wird an die Pumpe angeschaltet und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt; aus diesem Grunde dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fractionierkolben, dessen Rohr in einen kleineren, ebenfalls mit Silbernitratlösung gefüllten Fractionierkolben taucht, der mittels seines Ansatzrohres an die Pumpe angeschlossen wird. Selbstverständlich muss die Luft zur Befreiung von Säuren zunächst durch eine Waschflasche mit Alkali und dann zur Trocknung durch concentrierte Schwefelsäure geleitet werden.

Die Ausführung geschieht wie folgt:

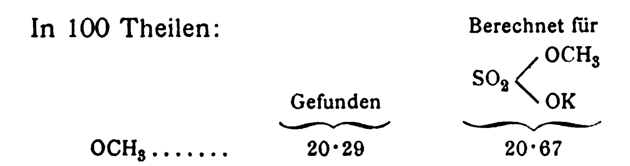
Nachdem man sich überzeugt hat, dass durch alle Theile des Apparates ein gleichmäßiger Luftstrom geht, wird in den Verseifungskolben mittels eines Wägeröhrchens die Substanz eingebracht und 3 bis 6 cm^3 wässerige Kalilauge (sp. Gew. 1·27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit der für diesen Zweck gebräuchlichen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1·7) gefüllte Winklerapparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das U-Rohr mit den Kupfersulfatbimssteinen durch ein Becherglas mit Wasser auf 80 bis 90° erwärmt wird. Der Verseifungskolben wird in einem Öl- oder Glycerinbade langsam erhitzt, so dass ein schwaches Sieden stattfindet und dies so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig oder fest ist. Hierauf nimmt man das Ölbad ab, lässt unter fortdauerndem

Durchsaugen von Luft abkühlen, füllt nun wieder etwas Lauge nach, die auf gleiche Weise abdestilliert wird. Sobald dies eingetreten ist, wird die Kältemischung fortgenommen, der Winklerapparat abgetrocknet und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur belassen (circa $^1/_2$ Stunde). Nachdem nunmehr angenommen werden kann, dass sämmtlicher Alkohol durch den continuierlichen Luftstrom hinübertransportiert ist, beginnt man das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure. Um ein zu heftiges Stoßen und Spritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bloß die unterste Windung des Winklerapparates in ein Öl- oder Glycerinbad eintauchen zu lassen, welches langsam auf 140 bis 150° erwärmt wird. Um ein Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstroms etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl hinüberdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbade des Winklerapparates ab und lässt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure noch eine Zeitlang den Luftstrom durchstreichen. Nimmt man die Vorlage zu früh ab, so geschieht es meistens, dass die überhitzte Jodwasserstoffsäure plötzlich aufkocht und in das U-Rohr mit den Bimssteinstücken geschleudert wird. Bis zu diesem Zeitpunkte dauert die Bestimmung 3 bis 4 Stunden; das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei einer gewöhnlichen Methoxylbestimmung. Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hintereinander gebraucht werden, da sie infolge der Trocknung des Alkoholdampfes fast gar nicht verdünnt wird und kein fremder Körper hineingelangt.

Nachstehend mögen einige Beleganalysen folgen:

I. Methylschwefelsaures Kali.

0·4333 *g* Substanz gaben 0·6660 *g* Jodsilber.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $SO_2<^{OCH_3}_{OK}$
OCH_3	20·29	20·67

II. Schwefelsäuredimethylester.

0·1148 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* Jodsilber

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $SO_2(OCH_3)_2$
OCH_3	47·62	49·21

III. Benzolsulfosäuremethylester.

0·1705 *g* Substanz gaben 0·2410 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5SO_2OCH_3$
OCH_3	18·66	18·03

IV. Monomethylester der Sulfobenzoesäure.[1]

0·2000 *g* Substanz gaben 0·2170 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_2OCH_3 \end{matrix}$
OCH_3	14·32	14·36

V. Dimethylester der Sulfobenzoesäure.[1]

0·1392 *g* Substanz gaben 0·2720 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} COOCH_3 \\ SO_2OCH_3 \end{matrix}$
OCH_3	25·79	26·95

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Methode, wenngleich sie an Genauigkeit der Resultate gegenüber der Zeisel'schen Methoxylbestimmung etwas zurücksteht, doch den Anforderungen entspricht, die man an eine Gruppenbestimmung stellen kann.

Schließlich sei bemerkt, dass man imstande ist, nach dieser Methode in Combination mit der Methoxylbestimmung von Zeisel Methyl am Carboxyl von Methyl in ätherartiger Bindung zu differenzieren, was eventuell bei der Untersuchung von Ätherestern Anwendung finden kann.

[1] Dargestellt von Fräulein Furcht.

Untersuchungen über die Trimethylpentanolsäure

von

Karl Michel und **Karl Spitzauer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd entstehen bei gewöhnlicher Temperatur als Hauptproducte der Reaction Octoglycol und Isobuttersäure. Den Mechanismus dieser Reaction aufzuklären, die sich als Condensation, zugleich als ein Reductionsvorgang (Bildung des Glycols) und als ein gleichzeitiger Oxydationsvorgang (Bildung der Säure) repräsentiert, stellt eine interessante Aufgabe dar, zu deren Lösung derzeit folgende Thatsachen vorliegen.

Durch alkoholisches Kali entsteht zunächst das Aldol. Es zeigt sich dies schon an der Verdickung der Aldehydflüssigkeit beim Hinzufügen einer kleinen Menge der Kalilösung, und bei Anwendung niedriger Temperaturen gelingt es auch, die Condensation nur bis zu dieser Reactionsstufe verlaufen zu lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet jedoch das Aldol unter dem Einflusse des Kalis eine weitergehende Condensation, als deren Endproducte Glycol und Isnbuttersäure auftreten. Man hat die Entstehung dieser Producte auf die Bildung und Verseifung eines Octoglycolisobuttersäureesters zurückgeführt, der auch in den Condensationsproducten, welche durch alkoholisches Kali gebildet werden, gefunden wurde.[1]

---

[1] Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 19, 361.

Wenn es nun feststeht, dass bei der besprochenen Condensation des Isobutyraldehyds das erste Stadium der Reaction in der Aldolbildung besteht und jeder weitere Vorgang vom Aldol seinen Ausgang nehmen muss, so erscheint, wie dies bereits Lieben hervorgehoben hat,[1] in der Bildung des Octoglycolisobuttersäureesters, welcher aus drei Molecülen Isobutyraldehyd hervorgegangen ist und zugleich auch in der Entstehung seiner Spaltungsproducte insoferne eine Unklarheit, als aus dem Aldol zunächst ein viermoleculares Condensationsproduct, etwa ein Ester aus dem Octoglycol und der entsprechenden Oxysäure oder schließlich diese Producte selbst zu erwarten wären, von denen jedes einzelne gewissermaßen aus der Verbindung zweier Aldehydmolecüle entstanden ist.

Lässt man Kali auf das aus Isobutyr- und Formaldehyd erhaltene Aldol einwirken,[2] so erhält man in ziemlich guter Ausbeute, entsprechend der obigen Vermuthung, das Glycol und die zu erwartende Oxysäure. Auch bei der in Rede stehenden Kalicondensation des Isobutyraldehyds findet sich neben Isobuttersäure in geringer Menge die gesuchte Oxysäure. Dieser Umstand bestärkt die Vermuthung, dass die Reaction beim Isobutyraldehyd, beziehungsweise Isobutyraldol in ganz ähnlicher Weise verlaufe, wie beim Form-Isobutyraldol. Die auftretende Isobuttersäure könnte dadurch entstehen, dass die Oxysäure ein Molecül Isobutyraldehyd abspaltet:

$$(CH_3)_2.CH.CH.OH.C.(CH_3)_2.COOH =$$
$$= (CH_3)_2.CH.CH.O+(CH_3)_2.CH.COOH.$$

Der freigewordene Isobutyraldehyd wird nun einer weiteren Condensation zugeführt, und es würde sich das Spiel der Condensationen und Spaltungen solange fortsetzen, bis etwa die Oxysäure jenen Grad der Verdünnung erreicht hat, in welchem sie nicht mehr gespalten wird.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es daher, die Eigenschaften dieser Oxysäure, die wir in der Überschrift dieser Arbeit als Trimethylpentanolsäure

[1] Lieben, Monatshefte für Chemie, 22, 201.

[2] Wessely, Monatshefte für Chemie, 21, 216 und 22, 66.

uns zu bezeichnen erlaubten, sowie ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Wir gelangten dabei zu dem interessanten Resultate, dass die Oxysäure sowohl verestert mit Äthylalkohol, als auch in der Form ihres Kalisalzes die oben vermuthete Spaltung in Isobutyraldehyd und Isobuttersäure unter dem Einflusse alkoholischen Kalis zu erleiden vermag.

Darstellung der Oxysäure.

Bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali entsteht, wie oben erwähnt, neben Glycol und Isobuttersäure auch etwas Oxysäure, jedoch in so geringer Menge, dass diese Reaction als Darstellungsmethode der Säure nicht in Betracht kommen kann.

Franke[1] erhielt die Oxysäure bei der Oxydation des Octoglycols neben Diisopropylketon. Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen, die Säure durch Oxydation zu gewinnen, zeigte es sich jedoch, dass die primäre Hydroxylgruppe des Glycols, ja sogar die Aldehydgruppe des Aldols nicht um vieles leichter und rascher oxydiert werden, als das secundäre Hydroxyl der beiden Körper. Es bildet sich dabei immer die Ketonsäure, welche als β-Ketonsäure schon in Form ihres Kalisalzes Kohlensäure abspaltet und in Diisopropylketon übergeht. Wir erhielten z. B. (nach der Vorschrift Franke's) aus 20 *g* Glycol ungefähr 3 *g* rohe Oxysäure. Bei der Reinigung der Substanz ergaben sich noch weitere Verluste.

Wir versuchten nun zunächst durch Modification der Oxydationsmethoden bessere Ausbeuten zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Da die Oxydation des Glycols z. B. vier Tage erforderte, die Oxysäure somit auch sehr lange dem Permanganat ausgesetzt war, so zielten die Versuche zunächst darauf ab, die Oxydation möglichst rasch durchzuführen. Es wurde deshalb die Oxydation in der Hitze, in saurer Lösung mit Anwendung von Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. versucht. Die Oxydation verlief thatsächlich rascher, doch wurden die Ausbeuten nicht

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, 91.

besser, sondern stellten sich in einigen Fällen sogar erheblich schlechter. Wir erhielten immer in großen Mengen Diisopropylketon, dagegen sehr wenig Oxysäure.

Es wurde nun die Darstellung der Oxysäure durch Oxydation des Aldols versucht, in der Erwartung, dass sich die Aldehydgruppe energischer als die secundäre Hydroxylgruppe oxydieren werde. Doch konnten wir auch in diesen Fällen keine besseren Ausbeuten als beim Glycol constatieren. Die Versuche seien hier kurz erwähnt. Wir hielten uns zunächst an die Vorschrift Brauchbar's[1] und oxydierten mit Permanganat sowohl in saurer, wie auch in alkalischer Lösung unter Hinzufügen von Soda oder etwas Natronlauge. Da das Aldol in Wasser nahezu unlöslich ist und bei einer Oxydation die in Lösung befindliche Oxysäure der Wirkung des Permanganates mehr ausgesetzt ist als das Aldol, versuchten wir eine Oxydation in Pyridinlösung, eine Methode, die bei Aldolen häufig Anwendung findet. Es musste jedoch trotz eines großen Überschusses von Pyridin das Permanganat in sehr concentrierter wässeriger Lösung zugesetzt werden, da das Aldol schon durch wenig Wasser aus der Pyridinlösung ausgefällt wird. Dieses Verfahren lieferte unerwartet schlechte Ausbeuten. Silberoxyd wirkt nur sehr langsam auf das Aldol ein. 5 *g* Aldol wurden in wässeriger Suspension auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Selbst nach einer Woche war noch nicht das ganze Aldol aufgebraucht. Eine höhere Temperatur konnte nicht gut angewendet werden, da das Aldol gerade bei einer Oxydation große Neigung zeigt, sich in seine Componenten zu spalten. Aus 5 *g* Aldol konnte auf diese Art 1 *g* Oxysäure gewonnen werden. Gegen Wasserstoffsuperoxyd erwies sich das Aldol sehr widerstandsfähig; auch ein Zusatz von Ferrosulfat, welches in der Regel die Oxydation bei diesem Agens beschleunigt, brachte nicht die erwartete Wirkung hervor.

Da wir von den Ausbeuten dieser Oxydationsmethoden nicht befriedigt waren, wendeten wir uns der synthetischen Darstellung der Säure zu. Reformatzky[2] hat dieselbe durch

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, 646.

[2] Berl. Ber., 28, 2842.



Condensationen von Isobutyraldehyd und Bromisobuttersäureester mit Zink erhalten. Die Reaction vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

1. $(CH_3)_2.CH.CHO+Zn+(CH_3)_2.CBr.COOC_2H_5 =$
$= (CH_3)_2.CH.CH.(OZnBr).C(CH_3)_2.COOC_2H_5.$

2. $(CH_3)_2.CH.CH.(OZnBr).C(CH_3)_2.COOC_2H_5+2H_2O =$
$= (CH_3)_2.CH.CH.OH.C(CH_3)_2COOC_2H_5+Zn(OH)_2+HBr.$

Zur Verwendung gelangte ein Ester, den wir theils selbst darstellten, theils käuflich bezogen (Siedepunkt 162 bis 164°). Das Gemisch äquimolecularer Mengen Isobutyraldehyds und Bromisobuttersäureäthylesters wurde nach Vorschrift auf trockenes Zink gegossen. Wir konnten nun bei diesem Vorgange, namentlich bei Verwendung größerer Mengen, stets eine Erwärmung beobachten, welche, einmal eingetreten, selbst durch ausgiebige Kühlung nicht zurückgehalten werden konnte. Die Temperatur steigerte sich rasch bis zum heftigen Sieden des Aldehyds und des Esters. Wir verfuhren deshalb später so, dass wir eine Quantität von 150 *g* Substanz zur Reaction in einen kleinen Kolben brachten. Diese Menge wurde nur in kleinen Partien innerhalb zweier Tage unter vorsichtiger Kühlung auf Zink gegossen und in den Kolben Kohlensäure gebracht, um den Aldehyd vor Oxydation zu schützen. Das Reactionsproduct, welches sich als eine gallertartige Masse am Boden absetzt und das Zink bedeckt, wurde sehr häufig mit einem Glasstab aufgerührt, damit das Zink auf diese Weise mit der Reactionsflüssigkeit in innigere Berührung komme. Nach den Angaben Reformatzky's wurde die Masse nach acht bis neun Tagen weiter verarbeitet, indem wir sie zunächst auf dem Wasserbade erwärmten und hierauf mit Wasser und Schwefelsäure zersetzten. Die aufschwimmende Esterschicht wurde gewaschen, getrocknet und fractioniert. Trotz sorgfältigster Arbeit konnten wir jedoch niemals die von Reformatzky angegebenen Ausbeuten erzielen. Da nach der angegebenen Zeit ein erheblicher Theil des Zinks unverändert geblieben war, ließen wir bei späteren Versuchen das Zink ungefähr vier Wochen auf das Reactionsgemisch einwirken.

Aus 350 *g* Bromisobuttersäureester und 130 *g* Isobutyraldehyd wurden 50 *g* Oxysäureäthylester vom Siedepunkte 220 bis 225° erhalten.

Spaltungserscheinungen der Oxysäure.

Der synthetisch erhaltene Ester der Oxysäure wurde durch vier Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem hierauf der Alkohol zum großen Theile abdestilliert worden war, wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. In die ätherische Lösung gieng ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit in den charakteristischen tafelförmigen Krystallen des Octoglycols erstarrte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 51° und ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·234 *g* Substanz lieferten 0·5606 *g* CO_2 und 0·2637 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glycol $C_8H_{18}O_2$
C........	65·34	65·75
H........	12 52	12·32

Die Krystalle waren von einer geringen Menge eines gelblichen, flüchtigen Öles durchsetzt, das nach den Oxyden des Glycols roch. Bis jetzt hatten wir noch zu wenig von dieser Substanz, als dass wir sie hätten einer näheren Untersuchung unterziehen können.

Die wässerige Lösung, welche durch Ausäthern von den neutralen Producten befreit worden war, wurde nun angesäuert und mit Wasserdampf erschöpfend destilliert. Es gieng dabei eine flüchtige Säure über, die sich durch die Bestimmung ihres Kalksalzes als Isobuttersäure erwies.

0·283 *g* Substanz gaben beim Erhitzen auf 110° 0·086 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $5H_2O$
H_2O	30·39	29·6

0·197 *g* wasserfreies Kalksalz hinterließen beim Glühen 0·0525 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CaO	26·65	26·16

Es war demnach zweifellos Isobuttersäure entstanden. Der Destillationsrückstand wurde hierauf ausgeäthert. Es fand sich noch unveränderte Oxysäure vom Schmelzpunkte 91° vor. Dieser Versuch gibt ein klares Bild von den Spaltungsproducten der Oxysäure:

$$(CH_3)_2.CH.CH.OH.C.(CH_3)_2.COOH =$$
$$= (CH_3)_2CH.CHO + (CH_3)_2.CH.COOH.$$

Der Isobutyraldehyd, der sich von der Oxysäure abspaltet, wird durch das alkoholische Kali zu Glycol und Isobuttersäure condensiert nach folgender Gleichung

$$3(CH_3)_2.CH.CHO + KOH =$$
$$= (CH_3)_2.CH.CH.OH.C(CH_3)_2.CH_2.OH + (CH_3)_2.CH.COOK.$$

Die Endproducte der Spaltungsreaction mit alkoholischem Kali sind daher Glycol, Isobuttersäure und eventuell unverändert gebliebene Oxysäure. Um nun genaue Resultate über den Spaltungsverlauf, sowie über den Einfluss verschiedener Concentrationen der Kalilösung auf die Spaltungsgeschwindigkeit der Oxysäure zu erzielen, verfuhren wir in folgender Weise. Eine geringe Menge Oxysäure oder Oxysäureäthylester wurde in einem Messkolben gewogen und mit einer gewissen Anzahl Cubikcentimeter alkoholischen Kalis von bekanntem Gehalte eine bestimmte Zeit hiedurch am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Ende der Versuchsdauer wurde die Flüssigkeit bis zur Marke des Messkolbens ergänzt und mit $^1/_{20}$ Normal-Schwefelsäure titriert.

Wie aus der oben aufgestellten Reactionsgleichung folgt, liefern 3 Aldehydmolecüle, welche aus 3 Molecülen Oxysäure abgespalten wurden, 1 Molecül Glycol und 1 Molecül Isobuttersäure. Aus 3 Molecülen Oxysäure werden daher 4 Molecüle

Isobuttersäure hervorgehen. Aus diesem Plus an Säure, welches durch Titration bestimmt werden kann, lässt sich nun leicht berechnen, wie viel Oxysäure thatsächlich gespalten wurde.

Zu 2·016 *g* Oxysäure wurden 20 *cm*³ einer alkoholischen Kalilösung zugesetzt, von der 2 *cm*³ durch 23·4 *cm*³ einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte neutralisiert wurden. Nach vierstündigem Erhitzen wurde, wie erwähnt, die ganze Flüssigkeitsmenge auf 100 *cm*³ verdünnt. 10 *cm*³ von dieser verdünnten Lösung brauchten nun 9·8 *cm*³ Schwefelsäure. Zur Neutralisation der Oxysäure und der auftretenden Isobuttersäure wurde daher eine Kalimenge verbraucht, welche 13·6 *cm*³×10 Schwefelsäure äquivalent ist. In unserem Falle beträgt diese Kalimenge 0·7692 *g*. Davon kommen für die Neutralisation der Oxysäure 0·7054 *g*, für die überschüssige Isobuttersäure bleiben daher 0·0638 *g* Kali. Wäre die ganze Oxysäuremenge in Isobuttersäure und Aldehyd (beziehungsweise Octoglycol) gespalten worden, so wären für die Isobuttersäure, welche bei der Glycolreaction entsteht, 0·2350 *g* Kali nöthig. Es ergibt sich daraus, dass bei vierstündigem Erhitzen von Oxysäure mit 6·6procentiger Kalilösung 27 % der ersteren in Isobuttersäure und Aldehyd gespalten wurden.

Zu 2 *g* Oxysäure wurde ebensoviel alkoholisches Kali hinzugefügt wie bei dem vorhergehenden Versuche und durch 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. 10 *cm*³ der hierauf bis zu 100 *cm*³ verdünnten Lösung verbrauchten 9·6 *cm*³ Schwefelsäure. Dies entspricht einem Gesammtverbrauche von 0·78052 *g* Kali. Davon kommen auf die überschüssige Isobuttersäure 0·080528 *g* Kali. Es berechnet sich daraus, dass bei diesem Versuche 34 % Oxysäure in bekannter Weise gespalten wurden.

2 *g* Oxysäure wurden mit 1·3235 *g* Kali in 1·6procentiger alkoholischer Lösung 4 Stunden lang erhitzt. Zur Neutralisation dieser Kalimenge wären 10×23·4 *cm*³ Schwefelsäure erforderlich, nach dem Versuche bedurfte es nur mehr einer Menge von 10×10·4 *cm*³. Verbrauchte Kalimenge = 0·736 *g*, davon für die überschüssige Isobuttersäure 0·035 *g*. Gespaltene Oxysäure 15 %.

2 *g* Oxysäure wurden mit derselben Kalimenge in 1·6procentiger Lösung durch 8 Stunden gekocht. 10 *cm*³ der nach

dem Versuche in gewohnter Weise verdünnten Lösung brauchten 10·2 cm^3 Schwefelsäure. Verbrauchte Kalimenge = 0·7466 *g*, davon bleiben für die überschüssige Isobuttersäure 0·0466 *g* KOH. Gespaltene Oxysäure 20%.

2·05 *g* Oxysäureäthylester wurden mit 20 cm^3 einer alkoholischen Kalilösung (6·6procentig) durch 4 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit bedurften 10 cm^3 der verdünnten Lösung zu ihrer Neutralisation 11·3 cm^3. Gesammtverbrauch 0·6896 *g* KOH. Da für die normale Verseifung des Esters 0·61 *g* KOH nothwendig wären, so würden durch die überschüssige Isobuttersäure 0·0796 *g* KOH neutralisiert. Von der im Ester enthaltenen Oxysäure wurden daher 39% gespalten.

2·07 *g* Oxysäureester wurden mit derselben Menge Kali wie bei dem früheren Versuche durch 8 Stunden erhitzt. 10 cm^3 der verdünnten Lösung wurden nach dem Versuche durch 10·9 cm^3 Schwefelsäure neutralisiert. Gesammtverbrauch = 0·7111 *g* KOH. Für die Verseifung des Esters berechnete 0·6166 *g*, für die überschüssige Isobuttersäure 0·0945 *g* KOH. In diesem Falle wurden 46% der Oxysäure gespalten.

2·034 *g* Oxysäureester wurden mit derselben Kalimenge (1·3235 *g*), jedoch in 1·6procentiger Lösung 8 Stunden erhitzt. 10 cm^3 der verdünnten Lösung brauchten 12·1 cm^3 Schwefelsäure. Gesammtverbrauch 0·6395 *g* KOH. Für die Verseifung des Esters allein sind nothwendig 0·605 *g*, für die überschüssige Isobuttersäure 0·0345 *g* KOH. Von der Oxysäure wurden 17% gespalten.

Zur Übersicht lassen wir eine kleine Tabelle über die Resultate der Versuche folgen.

Oxysäure:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Procenttheile an gespaltener Oxysäure bei Anwendung von	
	6·6procentigem KOH	1·6procentigem KOH
4	27	15
8	34	20

Oxysäureäthylester:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Procenttheile an gespaltener Oxysäure bei Anwendung von	
	6·6 procentigem KOH	1·6 procentigem KOH
1	Verseifung noch nicht beendet	—
4	39	Verseifung noch nicht beendet
8	46	17

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wird bei der Anwendung von alkoholischem Kali auf den Äthylester der Oxysäure mehr Säure gespalten, als beim Kalisalz derselben. Sehr interessant ist z. B., dass nach achtstündigem Erhitzen mit 1·6 procentigem Kali 17% der im Ester enthaltenen Oxysäure gespalten wurden, während wir beim analogen Versuche mit oxysaurem Kali 20% gefunden hatten. Die Verseifung geht nämlich, wie aus dem vierstündigem Versuche folgt, sehr langsam vor sich und nach vier Stunden war daher noch nicht die Menge Oxysäure vorhanden, die bei obigem Versuche von Anfang an zugegen war. Es geht daraus auch die interessante Thatsache hervor, dass nicht der Ester es ist, der leicht gespalten wird, sondern die Oxysäure, jedoch in jenem Momente am leichtesten, wo sie aus dem Ester frei wird. Es sei übrigens bemerkt, dass auch bei unvollendeter Verseifung schon der Geruch nach Octoglycol eine vor sich gegangene Spaltung der Oxysäure verräth.

Am Schlusse dieser Abhandlung drängt es uns, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das warme Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte und die mannigfachen Rathschläge, mit denen er uns unterstützte, aufs herzlichste zu danken.

Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd

von

Karl Michel und **Karl Spitzauer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Laboratorium des Herrn Hofrathes Lieben wurden bereits mit einer großen Zahl von Aldehyden interessante Condensationsversuche angestellt und eingehend untersucht. In der letzteren Zeit wurden auch aromatische Aldehyde, so der Benzaldehyd[1] und einige Oxybenzaldehyde,[2] beziehungsweise deren Äthoxylverbindungen in das Bereich des Studiums der Condensationsvorgänge gezogen. Wir unternahmen es, die Einwirkung des sehr reactionsfähigen Isobutyraldehydes auf Zimmtaldehyd zu studieren, der in seiner Eigenschaft als ungesättigter und aromatischer Aldehyd interessante Resultate versprach, und gelangten im Verlaufe unserer Arbeit, welche keinen Anspruch auf eine abgeschlossene Untersuchung macht, zu Ergebnissen, welche zum Theile von den bisherigen Erfahrungen, die man bei den Condensationen anderer Aldehyde gemacht hat, wesentlich abweichen.

Als Zimmtaldehyd wurde der käufliche verwendet, der einer genauen Rectification im Vacuum unterworfen wurde.

Den Isobutyraldehyd stellten wir uns aus dem Isobutylalkohol durch Oxydation dar. Nur giengen wir von der alten

[1] Stritar, Monatshefte für Chemie, 20, 617.

[2] Herzog und Kruh. Hildesheimer.

Construction des Apparates,[1] wie sie bisher verwendet wurde, ab, indem wir die Anzahl der Tropftrichter für den Zufluss der Chromsäurelösung vermehrten und den zweiten Kolben, der nach Fossek zur Fractionierung des Aldehydes dienen sollte, von dem Apparate ganz wegließen. Es gelang uns auf diese Weise in vier Tagen soviel Rohaldehyd darzustellen, dass wir daraus 1 *kg* polymeren Isobutyraldehyd gewinnen konnten. Auch die relativen Ausbeuten erhöhten sich von 28 bis 30%, welche mit dem Apparate Fossek's erreicht wurden, auf 42% an polymerem Aldehyd.

Wir untersuchten nun zunächst die

Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf ein Gemenge von Zimmt- und Isobutyraldehyd.

Ein Gemenge äquimolecularer Mengen der beiden Aldehyde wurde mit dem gleichen Volumen gesättigter Pottaschelösung in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nach wenigen Tagen trat Volumcontraction und eine merkliche Verdickung der aufschwimmenden Flüssigkeit ein. Nach 2 bis 3 Wochen hatte sich das Product zu einem compacten Klumpen zusammengeballt. Anschließend an die Erfahrungen, welche Stritar[2] bei der Aldolcondensation von Isobutyraldehyd mit Benzaldehyd gemacht hat, ließen wir gesättigte Pottaschelösung auch auf ein Gemenge von 1 Molecül Zimmtaldehyd auf 2 Molecüle Isobutyraldehyd einwirken. Bei diesem Versuche trat wohl auch eine Verdickung des Aldehydgemisches ein, doch kam es selbst nach monatelangem Stehen nicht zu jener charakteristischen Klumpenbildung. Das Product behielt vielmehr seine ölige Consistenz infolge Bildung von minder dickflüssigem Isobutyraldol bei.

Es wurde daher nur das Product des ersten Versuches weiter verarbeitet, indem es in Äther aufgenommen und wiederholt mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdunsten des Äthers im Vacuum blieb ein zähflüssiges Öl von angenehm obstartigem Geruche zurück,

---

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 660.

[2] Monatshefte für Chemie, 20, 618.

der etwas an den des Zimmtaldehydes erinnert. Das Product, welches sich als das Aldol aus Zimmt- und Isobutyraldehyd erwies, löst sich langsam in Äther und Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und bildet infolge sehr geringer Adhäsion der beiden Flüssigkeiten zueinander eine klebrige, zur Klumpenbildung neigende Masse. Das Aldol addiert Brom und gibt mit alkalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

0·1934 *g* rohes Aldol lieferten bei der Elementaranalyse 0·1375 *g* H_2O und 0·5368 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Aldol $C_{13}H_{16}O_2$
H	7·9	7·84
C	75·7	76·47

Das Aldol schien sich bei der Destillation im Vacuum anfänglich in seine Componenten zu spalten. Wenn wir jedoch rasch erhitzten, gelang es uns, neben einem ziemlich großen Vorlaufe, der aus Zimmtaldehyd bestand, auch eine kleine Fraction, die zwischen 190 und 200° bei einem Drucke von 20 *mm* übergieng, zu erhalten. Dieses letztere Destillat nahm auch nach längerem Stehen die dickflüssige Consistenz des rohen Aldols an. Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt, der bei der Elementaranalyse gefunden wurde, ließ jedoch auf eine Verunreinigung mit Zimmtaldehyd schließen. Der Destillationsrückstand bestand aus einer spröden harzähnlichen Masse.

Oxim des Aldols.

10 *g* Aldol wurden in 100 *g* Alkohol gelöst und eine auf ungefähr $1^1/_2$ Molecüle berechnete Menge von Hydroxylamin hinzugefügt, welches durch Soda aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt wurde und in sehr wenig Wasser gelöst war. Nach 24 Stunden wurde 8 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, und der Alkohol hierauf zum größten Theile abdestilliert. Auf Zusatz von Wasser fiel aus der Flüssigkeit ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum abgedunstet.

Es verblieb ein hellgelbes, etwas dickflüssiges Öl, welches sich bei einem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destillieren, zersetzte.

Das Oxim gab jedoch ohne weitere Reinigung schon befriedigende Analysenresultate. Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten:

0·1772 *g* Substanz 0·0111744 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen sind daher enthalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N$
N	6·30	6·39

Reduction des Aldols.

10 *g* Aldol wurden in ungefähr 200 *g* Alkohol gelöst und so viel Wasser zugesetzt, dass eben noch alles Aldol in Lösung blieb. Zur Reduction wurde Aluminiumamalgam verwendet, welches erfahrungsgemäß das beste Reductionsmittel für Aldole ist. Nach einigen Tagen war der Process beendet. Es wurde von der Thonerde eine farblose Lösung abgesaugt und die Flüssigkeit im Vacuum eingeengt. Es blieb ein angenehm nach Nelken riechendes, ganz schwach gelb gefärbtes Öl zurück, welches in Äther aufgenommen und getrocknet wurde.

Bei der Destillation im Vacuum schien sich die Substanz zu verändern. Es trat im Kühlrohre Wasser auf, welches nicht von anhaftender Feuchtigkeit herrühren konnte. Auch zeigte sich kein einheitlicher Siedepunkt. Die Elementaranalysen der einzelnen Fractionen ergaben keine befriedigenden Resultate. Wir unterwarfen daher das rohe Product, welches vermuthlich unser Glycol darstellte, der Analyse und erzielten dabei folgendes Resultat:

0·2015 *g* Substanz lieferten 0·5563 *g* CO_2 und 0·1570 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glykol $C_{13}H_{18}O_2$
H	8·7	8·74
C	75·3	75·73

Um nun sicher zu sein, dass der erhöhte Wasserstoffgehalt, der ja unter den Analysenresultaten eines solchen Reductionsproductes als entscheidender Factor auftritt, nicht vielleicht doch in der Feuchtigkeit der Substanz seinen Ursprung habe, wurde das Product nochmals in Äther gelöst und mit einem großen Überschusse von Natriumsulfat getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse blieben dadurch jedoch unbeeinflusst. Da der Körper in Schwefelkohlenstofflösung Brom addierte, konnten wir annehmen, dass die Reduction an der Aldehydgruppe vor sich gegangen war, und dass wir somit unser gewünschtes Glycol erhalten hatten.

Diacetat des Glycols.

Zur Constatierung der beiden Alkoholgruppen wurden 6 *g* des Glycols mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Es schied sich ein rothbraun gefärbtes Öl von angenehm esterartigem Geruche aus, der besonders hervortritt, wenn man das Öl mit Wasser erwärmt. Die ätherische Lösung der Substanz wurde getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers versuchten wir, dieselbe im Vacuum zu destillieren. Doch auch bei der Destillation dieses Productes konnte kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Die Destillate unterschieden sich durch ihren scharfen, essigsäureähnlichen Geruch von der ursprünglichen Substanz. Wir waren also ebenso wie beim Glycol gezwungen, das Diacetat als Rohproduct zu analysieren.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:

0·1994 *g* Substanz lieferten 0·5198 *g* CO_2 und 0·1315 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Diacetat $C_{17}H_{22}O_4$
C........	71·1	70·3
H........	7·3	7·6

Die schlechten Analysenresultate mögen darin ihre Entschuldigung finden, dass für die Verbrennung eben nur ein

unreines Product verwendet werden konnte. Immerhin ist der bedeutende Unterschied im Kohlenstoffgehalte des erhaltenen Diacetates gegenüber dem des Aldols $C_{18}H_{16}O_2$ und des Glycols $C_{13}H_{18}O_2$ beachtenswert.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1:2.

Bei Condensationsversuchen mit Aldehyden, welche über ein αH-Atom verfügen, unter Einwirkung von alkoholischem Kali zeigte es sich, dass immer 3 Aldehydmolecüle in Reaction treten. 2 Aldehydmolecüle treten dabei zu einem Glycolcomplex zusammen, während aus dem dritten Aldehydmolecül eine Säure resultiert. Speciell bei Condensationen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden im molecularen Verhältnisse von 2:1 hat man durch Einwirkung von alkoholischem Kali ein »gemischtes« Glycol und Isobuttersäure in nahezu quantitativen Mengen erhalten.

Auf Grund dieser Erfahrungen fügten wir zu einem Gemenge von 2 Molecülen Isobutyraldehyd und 1 Molecül Zimmtaldehyd alkoholisches Kali (zehnprocentig) in kleinen Portionen hinzu. Da sich das Gemenge beim Hinzufügen des ersten Theiles der Kalilösung bis zum Sieden des Isobutyraldehydes erhitzt, musste gekühlt werden. Der Geruch nach den beiden Aldehyden war bald verschwunden.

Der Alkohol wurde am nächsten Tage abdestilliert, die dickliche Masse nun mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelbes dickes Öl zurück, welches mehr oder weniger rasch zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter einem Drucke von 22 *mm* gieng bei circa 130 bis 135° C. ein farbloses Öl über, welches sehr rasch in den charakteristischen Tafeln des Octoglycols krystallisierte, welches Fossek[2] durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd erhalten hat. Von 135 bis 180° destillierte

---

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 664.

noch eine kleine Mittelfraction, welche ebenfalls Octoglycol enthielt. Von 180 bis 190° gieng ein gelbes dickflüssiges Öl über, welches wir für unser gemischtes Glycol hielten, vorderhand aber nicht weiter untersuchten.

Die wässerige Lösung der Kalisalze jener Säuren, welche bei der Condensation entstanden waren, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel sofort eine Säure aus, welche sich in Öltropfen am Boden des Becherglases sammelte. In Lösung blieb Isobuttersäure. Das Wasser wurde abgegossen, die Säure in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen, um sie von Schwefelsäure und Isobuttersäure zu reinigen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte sehr rasch eine feste Säure aus, welche schon nach einer oberflächlichen Untersuchung weder Zimmtsäure, noch etwa Benzoesäure sein konnte, sondern nur eine Condensationssäure, hervorgegangen aus Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd.

Wir stellten uns nun den Verlauf der Reaction so vor, dass 2 Molecüle Isobutyraldehyd nicht mit 1 Molecül Zimmtaldehyd, sondern mit 2 Molecülen des letzteren reagieren. Aus je 2 Molecülen der beiden Aldehyde würde nun durch die condensierende Wirkung des alkoholischen Kalis das Aldol entstehen. Je 2 Aldolmolecüle würden wieder weiter condensiert und gespalten, so zwar, dass aus diesem viermolecularen Condensationsproducte durch Spaltung einerseits das gemischte Glycol, anderseits die gemischte Oxysäure hervorgienge.

Thatsächlich existieren auch für diesen Fall Analogiefälle, indem z. B. bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali sich in den Säuren neben Isobuttersäure auch die dem Glycol entsprechende Oxysäure allerdings nur in sehr geringer Menge vorfindet.

Mit dieser Annahme, dass Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1 reagieren, steht die Thatsache sehr gut in Einklang, dass wir bei Anwendung des Molecularverhältnisses von 1:2 Octoglycol und Isobuttersäure erhalten haben, da ja Isobutyraldehyd im Überschusse vorhanden war und einfach zu Octoglycol und Isobuttersäure condensiert wurde. Auch Untersuchungen über die quantitativen

Verhältnisse der erhaltenen Condensationsproducte stimmen mit der obigen Annahme gut überein.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:2:2.

Wir ließen nun auf ein Gemisch äquimolecularer Mengen der beiden Aldehyde alkoholisches Kali einwirken. Die äußeren Erscheinungen des Reactionsverlaufes waren bei diesem Versuche dieselben wie beim vorhergehenden. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, wurde das Condensationsproduct mit Wasserdampf destilliert. Mit den ersten Tropfen des Destillates giengen einige Krystalle polymeren Isobutyraldehyds über;[1] das Destillat war sonst nur durch Spuren von unverändertem Zimmtaldehyd getrübt. Es war demnach aller Aldehyd in Reaction getreten. Im Destillationsrückstande hatte sich von der etwas gefärbten, wässerigen Lösung ein rother, beinahe harter Klumpen abgeschieden. Erstere wurde einigemale mit Äther ausgeschüttelt, jener Klumpen in diesem ätherischen Auszuge gelöst, welcher wieder mit Wasser gewaschen wurde. Wir bezweckten auf diese Weise eine möglichst genaue Trennung der neutralen Producte von den sauren, welche an Kali gebunden waren. Unsere Arbeit schied sich demnach in zwei Theile:

A. Untersuchung der ätherischen Lösung (neutrales Condensationsproduct).

B. Aufarbeitung der wässerigen Lösung (saures Condensationsproduct).

---

[1] Anmerkung. Beim Entpolymerisieren größerer Mengen Isobutyraldehyds genügt nach unseren Beobachtungen selbst ein einstündiges Kochen mit Schwefelsäure nicht, den gesammten Aldehyd zu entpolymerisieren. Der entpolymerisierte Aldehyd muss sofort verwendet werden. Ein Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre, um den Aldehyd vor Oxydation zu schützen, nützt nicht viel. Denn selbst durch eine vorübergehende Berührung des Isobutyraldehyds mit Luftsauerstoff, was ja in der Regel nicht leicht vermeidlich ist, wird ersterer oxydiert. Und schon eine geringe Menge von Isobuttersäure scheint zu genügen, einen nicht unerheblichen Theil des Aldehyds bei längerem Stehen in die so gut wie reactionsunfähige polymere Modification überzuführen.

A. Nachdem die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgedunstet worden war, destillierten wir das zurückgebliebene Öl, welches wir für unser gesuchtes Glycol hielten, im Vacuum.

Unter einem Drucke von 18 *mm* destillierte ohne Vorlauf ein Theil des Productes constant bei 195° C. als ein nahezu dünnflüssiges, gelb gefärbtes Öl über. Bald schien jedoch Zersetzung einzutreten, und selbst bei hoher Temperatur gieng nichts mehr über. Als Destillationsrückstand blieb ein zähflüssiger Körper zurück, der bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu einer spröden amorphen Masse erstarrte.

Das Destillat ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·2264 *g* Substanz lieferten 0·6353 *g* CO_2 und 0·1583 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glycol $C_{13}H_{18}O_2$	Berechnet für das Aldol $C_{13}H_{16}O_2$
C........	76·5	75·73	76·47
H........	7·77	8·74	7·84

Obwohl nun unveränderter Zimmt- oder Isobutyraldehyd nicht mehr zugegen sein konnte, da ja, wie oben erwähnt, das gesammte Condensationsproduct schon vorher mit Wasserdampf erschöpfend destilliert worden war, gab trotzdem sowohl der destillierte, wie auch der undestillierte Körper beim Erwärmen mit alkalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel. Diese Ergebnisse konnten uns nicht daran zweifeln lassen, dass wir nicht das Glycol, sondern das Aldol der beiden Aldehyde vor uns hatten.

Bei der Destillation des Aldols, welches durch die condensierende Wirkung concentrierter Pottaschelösung erhalten wurde, konnten wir allerdings einen nicht unbedeutenden Vorlauf von Zimmtaldehyd, der durch Spaltung des Aldols in seine Componenten entstanden war, constatieren (der Isobutyraldehyd condensierte sich im Vacuum nicht). Auch gelang es uns damals nicht, ein analysenreines Destillat zu erhalten. Es scheint also im Punkte der Destillation eine Verschiedenheit

zwischen den beiden Aldolen, welche einerseits durch Pottaschelösung, anderseits durch alkoholische Kalilösung dargestellt wurden, vorzuliegen. Es muss deshalb darauf hingewiesen werden, dass die Bindung der aus Isobutyraldehyd und einem anderen Aldehyd zusammengesetzten Aldole als eine ziemlich lockere bezeichnet werden muss. Brauchbar berichtet[1] bezüglich der Destillation des Isobutyraldols, dass es sich bald destillieren lässt, bald sich bis auf den letzten Tropfen zersetzt. Es scheint demnach die Destillierbarkeit dieser Aldole, sofern sie überhaupt besteht, durch rein zufällige Momente, scheinbar unwesentliche Verunreinigungen stark beeinflusst zu werden.

Wir unterließen es jedoch nicht, weitere Beweise zu liefern, dass die zähflüssige Substanz, welche mit Hilfe alkoholischen Kalis erhalten worden war, nicht Glycol, sondern Aldol war.

Wir erhitzten zu diesem Zwecke das Product mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und erhielten dabei ein Oxim.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0·1972 *g* Substanz lieferten 0·0119 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Aldoxim $C_{13}H_{17}O_2N$
N........	6·05	6·39

Ferner wurde dieses Aldol mit Aluminiumamalgam reduciert. Das erhaltene Glycol und das durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetat desselben wurde sowohl durch die äußeren Eigenschaften (Habitus, Geruch), wie auch durch Elementaranalysen mit denselben Körpern identificiert, die wir, wie oben erwähnt, aus dem Aldol, welches durch Pottaschelösung dargestellt worden war, erhalten hatten.

B. Um nun die sauren Producte, die bei der Condensation entstanden waren, zu gewinnen, säuerten wir die wässerige Lösung, welche vorher mit Äther ausgeschüttelt worden war, mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Säure fiel dabei aus, gieng in den Äther, der sich noch in der Lösung befand,

[1] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, 1896, 643.

schwamm obenauf und erstarrte sofort. Die Krystalle, welche nur ganz schwach gelb gefärbt waren, wurden an der Saugpumpe erst mit Wasser und hierauf mit 50% Alkohol gewaschen, wodurch sie von einer geringen Menge eines gelben Öles befreit werden konnten, durch welches sie verunreinigt waren. Die Säure wurde auf eine Thonplatte gestrichen, mit Äther gewaschen und wurde auf diese Weise ganz weiß erhalten. Doch schien dieses Verfahren bei unserem Körper nicht geeignet, ihn analysenrein zu erhalten. Wir krystallisierten ihn daher aus Äther um und trockneten ihn im Vacuum über Schwefelsäure.

In kaltem Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich, in heißem etwas leichter und zeigt eine schwach saure Reaction. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung fällt sie in glänzenden Blättchen aus. In Kalilauge ist der Körper leicht löslich, in Natriumcarbonat aber ziemlich schwer; vollständige Lösung tritt erst beim Erhitzen ein. Wir führten diesen Umstand erst auf die schwere Lösbarkeit der Substanz in Wasser zurück. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass keine Säure, sondern ein Lacton vorliege. Dasselbe schien gegen hohe Temperaturen sehr beständig zu sein; denn es destilliert bei 343 bis 345° unter Atmosphärendruck unzersetzt und krystallisiert sofort wieder im Destillate. Wir lassen im nachstehenden eine kleine Tabelle über die Ergebnisse der Elementaranalyse und über die Schmelztemperaturen des Lactons in den Stadien verschiedener Reinheit folgen:

	C%	H%	Schmelzpunkt
Lacton, reinst aus Äther umkrystallisiert, erste Fraction	76·6	7·7	89—90°
Lacton, reinst aus Äther umkrystallisiert, zweite Fraction	75·5	7·6	87—89
Lacton, reinst aus Wasser umkrystallisiert	76·2	7·8	89—90
» auf der Thonplatte mit Äther gewaschen	75·4	7·8	83—86
» destilliert, roh	75·6	7·6	86—89
» roh, nur mit Wasser und 50procentigem Alkohol gewaschen und getrocknet	75·4	7·6	82—86

Für die erwartete Oxysäure $C_{13}H_{16}O_3$ mussten sich ergeben:

C ....70·9%
H .... 7·27%.

Unser Lacton stimmte aber der quantitativen Zusammensetzung nach für die Aldolformel $C_{13}H_{16}O_2$, für welche sich folgende Zahlen berechnen:

C ....76·4%
H .... 7·8%.

Wir hatten demnach keine Oxysäure erhalten, sondern einen Körper, der mit dem Aldol isomer ist. Brom wurde selbst bei längerem Stehen nicht addiert, die doppelte Bindung des Zimmtaldehydes, die auch im Aldol noch vorhanden ist, war daher verschwunden.

Zur Ergänzung der Elementaranalyse wurde auch ein Silbersalz analysiert. Ein Theil der aus Äther umkrystallisierten Substanz wurde in etwas weniger als der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst, abfiltriert und die klare Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es fiel dabei ein Silbersalz als käsiger Niederschlag aus, der sich in kurzer Zeit gut absetzte. (In der Hitze ist das Silbersalz unter theilweiser Zersetzung leicht löslich.) Das Salz wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen im Vacuum getrocknet.

0·2160 *g* Silbersalz ergaben als Glührückstand 0·0703 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3Ag$	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2Ag + H_2O = C_{13}H_{17}O_3Ag$
Ag....	32·54	34·72	32·82

Das Silbersalz unterwarfen wir hierauf der Elementaranalyse im Verbrennungsrohre. Das metallische Silber wurde im Schiffchen zurückgewogen.

Wir erhielten folgende Zahlen:

0·2692 *g* Silbersalz lieferten 0·4654 *g* CO_2, 0·1255 *g* H_2O und 0·0879 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3Ag$
C	47·15	47·11
H	5·18	5·17
Ag	32·66	32·82

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht nun mit zweifelloser Klarheit hervor, dass die Silberverbindung des Condensationsproductes um ein Molecül H_2O mehr enthält als das Ausgangsproduct selbst. Wir erklärten uns anfänglich diese Thatsache durch einen Krystallwassergehalt des Silbersalzes, ein Umstand, der wohl selten vorkommt, aber doch nicht von vornherein ausgeschlossen erschien. Da das Silbersalz bei 100° sich bereits zu zersetzen beginnt, so erhitzten wir es im Vacuum durch einige Stunden auf 60°. Es trat jedoch nicht die geringste Wasserabspaltung ein, und eine nach dem Erhitzen ausgeführte Silberbestimmung ergab dieselben Resultate wie früher.

Es musste also der Säure des Silbersalzes die Formel $C_{13}H_{18}O_3$ zukommen. Der Körper, den wir durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Isobutyraldehyd nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung des Kalisalzes erhalten hatten, und dessen Analyse die Formel $C_{13}H_{16}O_2$ ergab, stellte demnach ein wasserärmeres Product, ein Anhydrid der Säure dar. Aus dem Umstande nun, dass die Säure beim Ansäuern ihrer Salzlösungen gleich ihr Anhydrid bildet, schlossen wir, dass die Säure $C_{13}H_{18}O_3$ eine γ-Oxysäure und die mit dem Aldol isomere Substanz $C_{18}H_{16}O_2$ das entsprechende Lacton sei.

Bei diesem Condensationsversuch gelangten 14 *g* Isobutyraldehyd und 25·9 *g* Zimmtaldehyd zur Verwendung. Wir hatten etwas mehr als die berechnete Menge Kali zugesetzt. Bei der Condensation bildeten sich nun 15·2 *g* Aldol und 24·3 *g* Lacton, beziehungsweise die Oxysäure. Es hatte den Anschein, als ob die entstehende Menge der letzteren Producte von dem vorhandenen Quantum an Kali abhängig sei.

Hatten wir nun bei diesem Versuch 1 Molecül KOH auf je 2 Molecüle Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd einwirken lassen und dabei neben Lacton unverändertes Aldol erhalten,

welches wir mit großer Wahrscheinlichkeit für das primäre Product hielten, so versuchten wir jetzt die

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1:1.

Wie bei den früheren Versuchen ließen wir alkoholisches Kali zu dem Gemenge der beiden Aldehyde unter Kühlung zufließen. Nach vierzehnstündigem Stehen wurde versucht, ob ein Tropfen der rothgefärbten Lösung in Wasser eine Trübung hervorrufe. Wenn alles Aldol zu Lacton umgelagert wurde, so musste das Condensationsproduct mit Wasser eine klare Lösung geben, da ja das Kalisalz der Oxysäure wie in Alkohol, so auch in Wasser leicht löslich ist. Bei diesem Eprouvettenversuche beobachteten wir nun eine ziemlich starke Trübung des Wassers, und wir vermutheten, dass nicht alles Aldol mit Kali in Reaction getreten sei. Wir theilten deshalb die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, welche getrennt voneinander verarbeitet wurden.

In der einen Partie wurde das überschüssige Kali mit Kohlensäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Nach dem Aufnehmen in Wasser blieb eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, sehr dickflüssigen Öles zurück. Die getrübte wässerige Lösung wurde durch Ausäthern von den Verunreinigungen befreit und angesäuert. Das Lacton erhielten wir als Rohproduct in beiläufig 90procentiger Ausbeute der Theorie. Dasselbe war aber nicht von jener Reinheit wie jenes Lacton, welches wir bei dem vorhergehenden Versuche erhalten hatten, und war von einem röthlichgelben, schlecht krystallisierenden Öl durchsetzt, welches vorläufig noch nicht untersucht wurde.

Die zweite Partie des zur Condensation angesetzten Productes wurde einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, um eventuell die Reaction vollständig zu Ende zu führen, und auf dieselbe Weise verarbeitet. Es gelang uns jedoch dadurch nicht, die Ausbeuten an Lacton quantitativ zu gestalten.

Das alkoholische Kali, in dieser Menge zugesetzt, scheint das Aldol, welches intermediär immer zuerst entsteht, zu einem kleinen Theile zu verharzen, wodurch auch die Säure

verunreinigt wird. Wir verfuhren deshalb später, wo es sich um die Darstellung von Lacton handelte, immer so, dass wir nur die halbe Menge des vollberechneten Kalis zusetzten. Es bot sich uns dadurch auch eine einfache Methode dar, zu unserem Aldol zu gelangen.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Aldol.

Wir vermutheten, wie schon früher erwähnt, dass bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd sich das Aldol zunächst bilde und erst aus diesem das isomere Lacton durch Umlagerung hervorgehe. Um dies festzustellen, versuchten wir zuerst, ob sich das Aldehydgemisch durch vorsichtiges Zugeben einiger Tropfen einer Kalilösung vollständig in Aldol umwandeln lässt. Es trat nun thatsächlich schon nach dem Hinzufügen der ersten Tropfen eine erhebliche, durch Aldolbildung hervorgerufene Verdickung der Flüssigkeit ein. Doch erreicht dieselbe die Consistenz des reinen Aldols auch nach längerem Stehen nicht. Die Reactionsgeschwindigkeit der Umlagerung des Aldols zum Lacton scheint daher nicht um sehr vieles kleiner zu sein als die der Aldolbildung, und es dürfte sich die Geschwindigkeit der ersteren Reaction zur letzteren nach unseren Beobachtungen ungefähr so wie 1:2 verhalten. Es vermag also eine geringe Menge Alkali nicht sofort das Aldehydgemisch zu aldolisieren, wie dies beispielsweise bei der Condensation des Isobutyraldehyds möglich ist,[1] sondern das gebildete Aldol lagert sich ziemlich rasch in das Lacton um, welches wieder mit dem vorhandenen Kali zu dem Salz der Oxysäure zusammentritt und durch diese Neutralisation die condensierende Wirkung des freien Alkalis aufhebt.

Um nun zu erfahren, ob das Lacton wirklich aus dem Aldol eventuell durch eine Umlagerung hervorgehe, ließen wir alkoholisches Kali auf das Aldol einwirken. Wir verwendeten bei diesen Versuchen sowohl Aldole, welche durch Pottaschelösung, als auch solche, welche mit Hilfe von alkoholischem

[1] Lederer hat die Beobachtung gemacht, dass eine verschwindend kleine Menge von Natrium, beziehungsweise Natriumhydroxyd eine ziemlich große Quantität von Isobutyraldehyd zu dem trimolecularen Producte des Octoglycolisobuttersäureesters zu condensieren vermag.



Kali erhalten wurden. Wir erzielten bei den Umlagerungsversuchen der Aldole beiderlei Herkunft annähernd dieselben Resultate. Nur zeigte es sich, dass das (rothe) Aldol, welches durch alkoholisches Kali dargestellt wurde, also der condensierenden Wirkung des Alkalis bereits einmal ausgesetzt war, zu einem minder reinen Producte führte als das (gelbe) Aldol, welches durch die bedeutend schwächer condensierende Pottaschelösung erhalten wurde.

Die Resultate, die wir bei den Versuchen mit dem Aldol erhielten, stimmen mit denen vollständig überein, die wir bei der Condensation der freien Aldehyde erfahren hatten.

Ließen wir z. B. nur die Hälfte der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf gelbes (Pottaschen-) Aldol einwirken, so erhielten wir ein nahezu farbloses Lacton neben im Wesen unverändertem, roth gefärbten Aldol. Die Wärmetönung bei den Aldolversuchen war erklärlicherweise bedeutend geringer als bei den Reactionen der freien Aldehyde, aber doch noch bemerkbar.

Ließen wir so viel Kali auf das Aldol einwirken, als der Berechnung nach zur vollständigen Umlagerung des Aldols in das Lacton und zur Bildung des Kalisalzes der Oxysäure nothwendig ist, so erhielten wir neben einer dunkel gefärbten, harzartigen Masse ein Lacton, welches röthlich gefärbt war und nicht so rasch krystallisierte wie bei dem vorhergehenden Versuche, bei welchem nur die Hälfte der berechneten Menge an Kali zur Verwendung gelangte.

Schmelzpunktsbestimmungen und Elementaranalysen überzeugten uns von der Identität des Lactons, welches die freien Aldehyde geben, mit demjenigen, welches direct aus dem Aldol gewonnen wurde.

Oxydation des Lactons, beziehungsweise der Oxysäure.

Bevor uns noch das Condensationsproduct, welches wir, wie oben gezeigt wurde, aus Zimmt- und Isobutyraldehyd, wie auch aus dem Aldol der beiden Aldehyde erhielten, in seiner Eigenschaft als Lacton bekannt war, und uns nur schwache Anhaltspunkte für die mögliche Constitution des Körpers gegeben waren, versuchten wir, denselben mit einem großen

Überschusse von Permanganat (5 Atome Sauerstoff auf 1 Molecül Säure) in alkalischer Lösung zu oxydieren.

Als es sich jedoch herausstellte, dass unser Product keine Säure, sondern ein Lacton sei, unterbrachen wir sofort die Oxydation. (Das Permanganat, von welchem erst die halbe Menge hinzugefügt worden war, hatte ungefähr drei Wochen lang eingewirkt.) Den abgeschiedenen Braunstein und das überschüssige Oxydationsmittel entfernten wir mit schwefliger Säure. Nach der Neutralisation wurde ausgeäthert. Es fanden sich jedoch keine neutralen Producte in der ätherischen Lösung. Nach dem Einengen der Flüssigkeitsmenge und Ansäuern fiel ein rein weißer, krystallinischer Körper aus, der sich als eine Säure erwies. Durch Ausäthern wurde der restliche Theil, der noch in wässeriger Lösung verblieb, gewonnen. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus der heißgesättigten Lösung in kurzen Prismen, die theilweise zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind.

Mit Calciumchlorid erfolgt in der Kälte keine Fällung; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich das Kalksalz in Blättchen aus, welche auch in viel kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Zahlen:

0·205 *g* Substanz lieferten 0·4979 *g* CO_2 und 0·1239 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnete Formel $C_{13}H_{16}O_4$
C	66·24	66·10
H	6·72	6·78

Die Substanz schmilzt in gereinigtem Zustande bei 169° und gibt schon einige Grade ober dem Schmelzpunkte, energisch erst bei 210° Wasser ab.

Die Säure war, aus der Formel zu schließen, allem Anscheine nach zweibasisch Zur Ermittelung dieses Umstandes lösten wir eine gewogene Menge der Substanz in überschüssiger Natronlauge von bekanntem Gehalte in einem Messkolben. Das unverbrauchte Alkali wurde durch Titration bestimmt.

0·3508 *g* Säure verbrauchten 0·09761 *g* NaOH.

In 100 Theilen Natriumsalz der zweibasischen Säure finden sich daher:

	Gefunden	Berechnet
Na	16·0	16·4

Anhydrid der zweibasischen Säure $C_{13}H_{16}O_4$.

Die Säure wurde der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Nach erfolgter Wasserabspaltung destillierte das Anhydrid bei 243° C. unzersetzt über. Es krystallisierte sofort im Destillat und gab ohne weitere Reinigung stimmende Analysenresultate.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

0·1773 *g* Substanz lieferten 0·4639 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
C	71·30	71·56
H	6·44	6·42

Das Säureanhydrid ist in Äther schwer löslich und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten vierseitigen Prismen. Die Krystalle schmelzen scharf bei 111·5° C. Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser wird das Anhydrid in die Säure zurückverwandelt (Schmelzpunkt 169°).

Dem Aldol der beiden Aldehyde, welches sowohl durch Pottaschelösung, wie auch durch alkoholisches Kali erhalten werden kann, dürfte in Anbetracht der zahlreichen Analogiefälle, welche für ähnliche Vorgänge existieren, folgende Constitutionsformel zukommen:

$$C_6H_5.CH:CH.CH.OH.C.(CH_3)_2.CHO.$$

Dementsprechend dem Glycol:

$$C_6H_5.CH:CH.CH.OH.C.(CH_3)_2.CH_2.OH.$$

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge der beiden Aldehyde entsteht ferner eine Oxysäure, die ein Lacton gibt. Bedenkt man, dass ein Lacton nichts anderes ist als ein intramolecularer Ester, so erinnert die Entstehung dieses Körpers naturgemäß an die sogenannte Estercondensation, welche bei andern Aldehyden und auch beim Isobutyraldehyd selbst beobachtet wurde. Eine solche Condensation, bei der, wie in unserm Falle, ein Lacton, beziehungsweise eine Oxysäure mit primärer Alkoholgruppe entsteht, involviert die intermediäre Bildung eines Dialdehydes, der durch das Kali zunächst zu einer Oxysäure »condensiert« wird, wie dies etwa beim Glyoxal stattfindet:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + KOH = \begin{array}{l} COOK \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Befinden sich die beiden Aldehydgruppen zueinander in γ-Stellung, so resultiert eine γ-Oxysäure, beziehungsweise deren Lacton. So wird *o*-Phtalaldehyd zu Phtalid condensiert:

$$C_6H_4\begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases} \quad \text{gibt} \quad C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ | \\ CO \end{cases}\!\!>O.$$

In unserem Falle könnte nun dieser hypothetische Dialdehyd so entstehen, dass sich der Isobutyraldehyd an die doppelte Bindung des Zimmtaldehyds anlagert:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.CHO \\ +(CH_3)_2.CHCHO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CH.CHO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad (CH_3)_2.C.CHO. \end{array}$$

Mit alkoholischem Kali dürfte nun dieser Dialdehyd in ähnlicher Weise wie bei den angeführten Analogiefällen das Kalisalz einer γ-Oxysäure geben, etwa

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CH.COOK \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad (CH_3)_2C.CH_2OH. \end{array}$$

Wie das Lacton, respective der angeführte Dialdehyd aus dem Aldol hervorgehen könnte, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Die zweibasische Säure, welche aus der Oxysäure durch Oxydation resultiert (Schmelzpunkt 169°), stellt wahrscheinlich eine Benzyldimethylbernsteinsäure dar,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH.COOH \\ | \\ (CH_3)_2.C.COOH, \end{array}$$

steht aber als solche in Widerspruch mit einer Säure Bischoff's.[1] welche ebenfalls auf diese Constitution Anspruch erhebt und den Schmelzpunkt 140° aufweist. Es sei uns diesbezüglich gestattet, darauf hinzuweisen, dass einerseits die Wahrscheinlichkeit der angegebenen Structur für unsere Säure ziemlich groß ist, und dass anderseits für die Säure Bischoff's kein eigentlicher Structurnachweis geliefert wurde. Ein Versuch, einen Einblick in die Constitution unserer Oxydationssäure zu erhalten, verlief nicht in der gewünschten Weise.

Wir versuchten, unsere Säure mit Kalk zu destillieren, um durch Abspaltung von zwei Molecülen Kohlensäure zu dem (bekannten) Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ zu gelangen. Bei der Fractionierung des Destillates erhielten wir eine Fraction, die bei 193 bis 195° C. übergieng. Die Analysenresultate stimmen jedoch nicht für den erwarteten Kohlenwasserstoff, nähern sich aber den Werten, welche sich für ein Benzyl-Dimethyl-Ketotrimethylen berechnen. Es hätte sich also bei der Destillation mit Kalk ein Molecül CO_2 und ein Molecül H_2O abgespalten, und es wäre ein Körper von folgender Constitution entstanden:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH.\boxed{COO}H \\ | \\ (CH_3)_2.C.CO\boxed{OH} \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH \\ | \\ (CH_3)_2.C \end{array}\!\!\Big\rangle CO.$$

Bei der Elementaranalyse lieferten 0·1214 *g* Substanz 0·3641 *g* CO_2 und 0·0830 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O$
C	81·8	82·7
H	7·6	8·0

[1] Bischoff, Berliner Berichte, 24, 1060.

Es stand uns bei den schlechten Ausbeuten, welche die Destillation der Säure mit Kalk lieferte, leider zu wenig Substanz zur Verfügung, so dass es vorläufig nicht möglich war, den Körper einer weiteren Reinigung und Untersuchung zu unterziehen.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das lebhafte Interesse, mit welchem er unsere Arbeit förderte und unterstützte, den wärmsten Dank aussprechen.

Über Paraldol und zähflüssiges Acetaldol

von

Dr. **Alexander Karl Nowak.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Nach den bisherigen Erfahrungen unterschied man bis in die letzte Zeit drei Modificationen des Acetaldols: eine dünnflüssige, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche manchmal sofort, manchmal erst nach einiger Zeit sehr zähflüssig wird und wieder nach einiger Zeit zu schönen Krystallen eines Körpers erstarrt, den Wurtz Paraldol nannte. Beim Destillieren im Vacuum sollten beide, das zähflüssige Aldol und das krystallisierte Paradol, in dünnflüssiges Aldol übergehen, das wieder die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Acetaldehyd bereitete dünnflüssige Aldol und sich ebenso veränderte. Chemisch sind die dickflüssige und die dünnflüssige Form mit der krystallisierten Form identisch. Man nahm nun an, dass der Übergang des dünnflüssigen Acetaldols in die anderen Formen einer Aneinanderlagerung der Molecüle zu zweien, beziehungsweise zu dreien zuzuschreiben sei.

Vom sogenannten Paraldol hat Magnanini eine Molekelgewichtsbestimmung ausgeführt und in Eisessig als Lösungsmittel in drei Versuchen die Zahlen 171, 174, 176 gefunden, die dem verdoppelten Molecül des monomolecularen Aldols nahekommen.

Dr. Leopold Kohn kam bei Dampfdichtebestimmungen zu dem Resultate, dass die Aldole im Dampfzustande in zwei Modificationen existieren, in einer monomolecularen und in einer

dimolecularen Form. Der dimoleculare Dampf des Paraldols und zähflüssigen Aldols geht bei höherer Temperatur in monomolecularen Dampf über. Insbesondere zeigte sich kein Unterschied in der Moleculargröße des Paraldols und des zähflüssigen Aldols, so dass er der von Lieben zuerst geäußerten Ansicht beipflichtete, krystallisiertes Paraldol und zähflüssiges Aldol stelle einen und denselben Körper dar. Paraldol ist ein krystallisiertes zähflüssiges Aldol und es hängt bloß vom Grade der Reinheit ab, wie rasch die zähflüssige Form in die krystallisierte übergeht.

Nach mehrfachen Versuchen erhält man besonders schönes Aldol in quantitativer Ausbeute dann, wenn man bei der Condensation des Acetaldehyds wenig Wasser und dafür Aceton in doppelter Menge als Wasser zusetzt. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Aceton aus seiner Mischung mit Wasser durch Pottasche ausgesalzen wird, dass Aldol in Aceton wahrscheinlich leichter löslich ist als in Wasser, so dass infolgedessen das Aldol bei seiner Bildung in das Aceton geht und dort vor der weiter condensierenden Wirkung der Pottasche geschützt ist. So wie Aceton ist Alkohol verwendbar. Auf eine Lösung von 50 *g* Acetaldehyd in 200 *g* Alkohol wurde eine gesättigte wässerige Lösung von 20 *g* Pottasche durch 10 Stunden einwirken gelassen. Dann wurden 60 *g* der oberen Schicht abgehoben und destilliert. Es ergaben sich circa 10 *g* dickflüssiges Aldol, was einer guten Ausbeute entspricht. Man könnte demnach in vielen Fällen Aceton oder Alkohol als Schutzmittel bei Condensationen benützen, wenn das Condensationsproduct in Aceton oder in Alkohol löslich ist und eine weitere Einwirkung von Pottasche schädlich wäre.

Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass das Paraldol und das zähflüssige Aldol auch im gelösten Zustande dieselbe Moleculargröße besitzen, die in verdünnter Lösung sich dem monomolecularen, in concentrierter Lösung dem dimolecularen Aldol stark nähert.

Leider löste sich das Paraldol in einer Reihe wichtiger Lösungsmittel, wie in Nitrobenzol, Anilin, Anethol, Bromoform, Dimethylanilin nicht und nicht hinreichend in Äthylenbromid bei 9° und in Benzol bei 5°.

Chloroform: ebullioskopisch, (Paraldol: Schmelzpunkt 90°) Siedepunkt 61, Siedeconstante 36·6.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Beobachtete Siedepunkts-erhöhung	Procent der Substanz	Molecular-gewicht
34·2602	0·3072	0·230°	0·89	132·62
34·2602	0·4122	0·300	1·20	146·4
34·2602	0·5187	0·360	1·51	152·51

Phenol: kryoskopisch, (Paraldol Schmelzpunkt 90°), Gefrierconstante 75.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Gefrierpunkts-erniedrigung	Procent der Substanz	Gefundenes Molecular-gewicht
19·9410	0·1732	0·450°	0·87	142·76
19·9410	0·2210	0·550	1·11	150·96
19·9410	0·3383	0·780	1·69	162·91
19·9410	0·4475	0·980	2·24	173·36

Essigsäure kryoskopisch: Schmelzpunkt 17°, Gefrierconstante 38·80.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Gefrierpunkts-erniedrigung	Procent der Substanz	Molecular-gewicht
25·6700	0·3130	0·320°	1·21	146·41
27·0700	0·3750	0·360	1·38	148·63
27·0700	0·5920	0·550	2·18	153·69
27·0700	0·8750	0·790	3·23	158·59
32·4080	1·2543	0·910	3·87	164·09
32·4080	1·5527	1·100	4·79	168·61
32·4080	1·9711	1·350	6·08	174·50

Äther: Siedeconstante 21·2.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Siedepunkts-erhöhung	Procent der Substanz	Molecular-gewicht
20·6470	0·1600	0·109°	0·78	150·35
20·6470	0·3732	0·242	1·81	158·29
20·6470	0·5876	0·368	2·84	163·58

Aceton ebullioskopisch, Siedepunkt 57°, Siedeconstante 16·7.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Siedepunkts-erhöhung	Procent der Substanz	Molecular-gewicht
23·8440	0·1340	0·100°	0·56	93·687
17·7900	0·1750	0·165	0·983	99·283
23·8440	0·3040	0·210	1·27	100·97
17·7900	0·3652	0·320	2·05	106·90
23·8440	0·6550	0·410	2·75	111·93
17·7900	0·5470	0·455	3·07	112·82
17·7900	0·7490	0·580	4·21	121·25
23·8440	1·2472	0·695	5·23	125·52
17·7900	1·0920	0·785	6·14	130·56
23·8440	1·5434	0·815	6·47	131·99
17·7900	1·4350	0·965	8·06	139·44
17·7900	1·7510	1·130	9·84	144·65
17·7900	2·2430	1·370	12·60	152·46

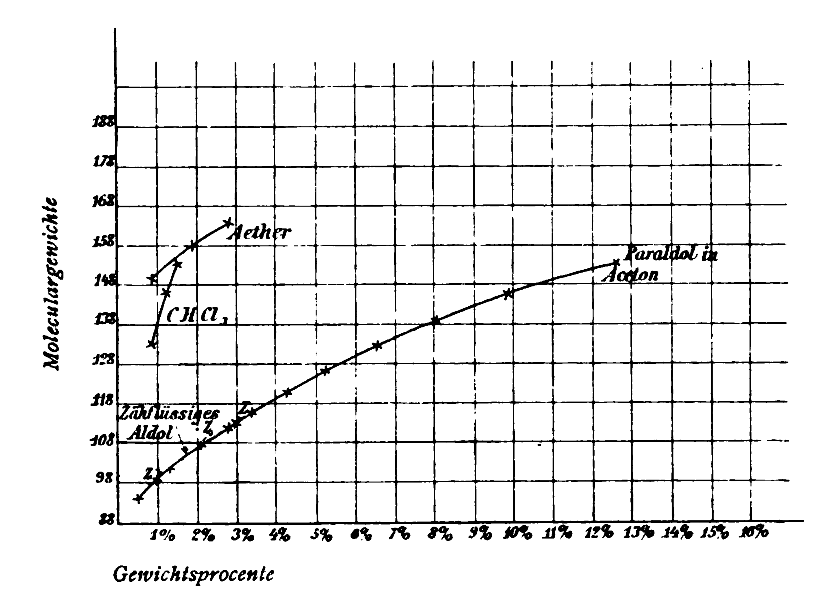


Fig. 1. Bestimmung des Moleculargewichtes von zähflüssigem Aldol in Aceton und von Paraldol in Aceton, Chloroform und Äther nach der ebullioskopischen Methode.

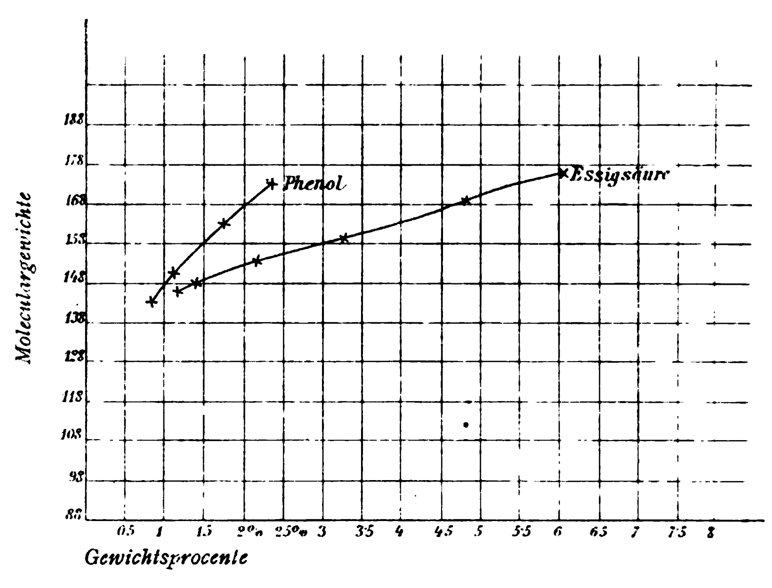


Fig. 2. Bestimmung des Moleculargewichtes von Paraldol in Phenol und Essigsäure nach der kryoskopischen Methode.

Aceton ebullioskopisch, (zähflüssiges Aldol): Siedeconstante 16·7.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Procent der gelösten Substanz	Siedepunkts-erhöhung	Molecular-gewicht
19·4290	0·2074	1·06	0·175°	101·12
19·4290	0·4596	2·37	0·360	109·97
19·4290	0·6726	3·46	0·500	115·56

Es zeigt sich also sowohl in dissociierenden, wie in Aceton, Phenol, Essigsäure und Äthyläther, als auch in associierenden Lösungsmitteln, wie Chloroform, dass dem krystallisierten Paraldol und wohl auch dem zähflüssigen Aldol im gelösten Zustande bei unendlicher Verdünnung die Moleculargröße des dünnflüssigen Aldols zukommt.

Es erschien ferner wünschenswert, zu wissen, ob bei der Destillation im Vacuum das krystallisierte Paraldol direct als krystallisiertes Paradol übergehe; ferner ob es bei der Destillation des zähflüssigen Aldols im Vacuum gelingt, direct zu krystallisiertem oder zu zähflüssigem Aldol im Destillat zu

gelangen, ohne zuerst dünnflüssiges Aldol zu erhalten. Beide Fragen sind nach den Versuchsergebnissen bejahend zu beantworten.

Bei einem Vacuum von 1 bis 2 *mm* und einer Temperatur von ungefähr 73° sublimierte das Paraldol ohne zu schmelzen zum größten Theile und schlug sich in den kälteren Theilen des Apparates in schönen, langen Krystallen nieder. Dabei zeigte sich keine besondere Vacuumänderung. Nur beim Schwefelsäurerohre der Babo'schen Luftpumpe, mit der die Evacuation vorgenommen wurde, zeigte sich eine bräunliche Trübung, ein Zeichen, dass sich ein Theil der Paraldoldämpfe nicht condensiert habe. Die Wände der Vorlage belegten sich auch mit einem feinen Krystallhäutchen. Bei der Destillation des dickflüssigen Aldols gelang es, theilweise zu dickflüssigem Aldol im Destillat zu kommen, ohne zuerst im Destillat dünnflüssiges Aldol zu erhalten. Das zähflüssige Aldol destillierte bei einem Vacuum von 16 *mm* und einer Temperatur von 73° und gieng zum Theil im Kolbenhals, theils im Kühler und in der Vorlage in schönen Krystallen über, zu einem geringeren Theile gieng es in den zähflüssigen Zustand über, zu einem sehr geringen Theile gieng es in den dünnflüssigen Zustand über, erwärmte sich aber sofort und erstarrte. Ganz reines, zähflüssiges Aldol erstarrt immer sofort, ohne dass es nöthig wäre, Krystalle einzuimpfen. Zähflüssiges Aldol, das weniger rein ist, was man eben nur daran erkennt, dass es nicht sofort krystallisiert, erstarrt auch nach kürzerer oder längerer Zeit, ohne dass ein Einfluss hineingeworfener Krystalle sich bemerkbar machen würde. Vorsichtig geschmolzenes Paraldol erstarrt immer sofort. Es erstarrt theils von selbst sofort wieder, theils bildet sich um hineingeworfene Paraldolkrystalle sofort eine neue Krystallschichte. Die obigen Destillationsversuche wurden mehrmals wiederholt und gaben immer dasselbe Ergebnis.

Zum Schlusse obliegt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Hofrath Lieben für die Unterstützung und Antheilnahme an meiner Arbeit, wie dem Herrn Dr. Leopold Kohn meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1901.

Erschienen: Denkschriften, Bd. LXXIII (Jubelband zur Feier des 50jährigen Bestandes der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus).

Der Vorsitzende, Herr Prof. E. Sueß, begrüßt den Leiter der von der kaiserlichen Akademie entsendeten Forschungsreise nach Brasilien, w. M. Herrn Director R. v. Wettstein, bei seiner Rückkehr.

Der Secretär-Stellvertreter, Herr Prof. F. Becke, legt einen von dem Stadtrathe der königl. Residenzstadt Prag übersandten Bericht über die Auffindung und Untersuchung der Gebeine Tycho Brahe's in der Marienkirche vor dem Theine in Prag, erstattet vom Architekten J. Herain und Universitätsdocenten Dr. H. Matiejka, vor.

Die Société nationale des Sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg zeigt das bevorstehende Fest ihres 50jährigen Bestehens an.

Die Herren Prof. Dr. Josef Seegen in Wien und Prof. Dr. Philipp Forchheimer in Graz sprechen den Dank für ihre Wahl zum inländischen correspondierenden Mitgliede dieser Classe aus.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Hans Meyer: »Über Arecolin und Arecaïdin«.

Herr Prof. Dr. Hans Rabl, Assistent am histologischen Institute der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über orceïnophiles Bindegewebe«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Barata M., A proposito dei »Mistpoeffers« italiani. Rom, 1901. 8°.

General-Commissariat, k. k. österreichisches: Berichte über die Weltausstellung in Paris 1900. Band III bis XII, Wien, 1901. 4°.

Schwarz Thiemo, P., Resultate aus den im Jahre 1900 auf der Sternwarte zu Kremsmünster angestellten meteorologischen Beobachtungen. Wels, 1901. 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1901.

Die ostsibirische Section der kaiserl. russischen geographischen Gesellschaft in Irkutsk zeigt die am 17. (30.) November l. J. stattfindende Feier ihres fünfzigjährigen Bestandes an.

Die Herren Alexander Kowalewski in St. Petersburg, Gustav Retzius in Stockholm und Dr. Karl v. Linde in München sprechen den Dank für ihre Wahl zum ausländischen correspondierenden Mitgliede dieser Classe aus.

Das w. M. Herr Hofrath Zd. H. Skraup in Graz legt zwei im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführte Arbeiten vor:

I. »Über den Heptacetylchlormilchzucker«, von Albert Bodart.

II. »Über Heptacetylchlormaltose«, von Richard Foerg.

Herr Prof. Johann Matuschek in Trautenau übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntnis des Ferriferrocyanides«.

Das w. M. Herr k. und k. Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine vorläufige Mittheilung von Herrn Custos Friedrich Siebenrock, betitelt: »Beschreibung einer neuen Schildkrötengattung aus der Familie *Chelydidae* von Australien: *Pseudemydura*«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Alleghany Observatory, Miscellaneous scientific papers. New series, No 1, 2, 3.

Comitato per le onoranze a F. Brioschi: Opere matematiche di Francesco Brioschi. Tomo I. Mailand, 1901. 4⁰.

Matiegka Heinrich, Dr., Bericht über die Untersuchung der Gebeine Tycho Brahe's. Prag, 1901. 8⁰.

Neupert Karl, Mechanik des Himmels und der Molecüle. Bamberg. 8°.

Studnička F. J., Dr., Professor, Bericht über die astrologischen Studien des Reformators der beobachtenden Astronomie Tycho Brahe. Prag, 1901. 8⁰.

Universität in Zürich, Akademische Schriften, 1900 bis 1901.

Universidad Nacional de Buenos Aires, Anales de la Universidad, 1901. 8⁰.

Watzof Spas, Narodna meteorologija. Sophia, 1900. 8⁰.

Über Heptacetylchlormilchzucker

von

Albert Bodart.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1901.)

Die Acetylierung von Stoffen von complicierter Zusammensetzung, wie Cellulose und Stärke, vermittels Essigsäureanhydrid und beschleunigender Katalysatoren, wie concentrierter Schwefelsäure, hat gezeigt, dass bei diesen neben der Esterification auch eine Zersplitterung eintritt, analog jener, die sonst bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren vor sich geht.

So hat Hamburger gefunden, dass Cellulose je nach der Menge der katalysierenden Schwefelsäure zunächst in compliciert zusammengesetzte, amorphe Acetate übergeht, die durch Löslichkeitsverhältnisse und insbesonders durch ihr Moleculargewicht unterschieden sind und erst bei noch energischerer Einwirkung die krystallisierte Verbindung Franchimont's entsteht, welche nach den neuesten Untersuchungen von Skraup und König der Ester einer neuen Biose der Cellobiose ist. Diese Zersplitterung tritt nach Skraup auch bei der Saccharose ein, die mit Essigsäureanhydrid und concentrierter Schwefelsäure Pentacetylglucose gibt.

Unter der Voraussetzung, dass die Zersplitterung bei der Acetylierung und die Hydrolyse in wässeriger Lösung analoge Processe sind, schien es nun möglich, bei der Acetylierung die Acetate der den Aldosen und Ketosen entsprechenden siebensäurigen Alkohole aufzufinden, die in freiem Zustande bei der Hydrolyse muthmaßlich intermediär entstehen, aber, weil zu wenig beständig, spontan anhydrisiert werden.

Zunächst wurde die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und concentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Da zu erwarten war, dass die gesuchten Verbindungen mit Wasser unter Bildung von Aldosederivaten reagieren würden, musste bei Isolierung der Reactionsproducte Wasserzutritt sorgfältig vermieden werden. Infolge dessen musste erst ein Weg gesucht werden, die bei der Reaction mitentstehende Sulfoessigsäure zu entfernen. Dies gelang schließlich durch anhaltendes Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat und partiellem Fällen mit Petroläther, aber bei dem in Lösung bleibenden Reactionsproduct war weder durch die verschiedenartigsten partiellen Fällungen, noch sonst Krystallisation zu erzielen.

Das einzig noch mögliche Reinigungsverfahren, die Vacuumdestillation, lieferte schließlich das bei 111° schmelzende Glycosepentacetat. Ob dieses aber als solches schon vor der Destillation vorhanden war, oder ob es erst bei der Destillation aus dem Ester des siebensäurigen Alkohols sich gebildet hatte, kann nicht entschieden werden.

Es lag nun die Möglichkeit vor, dass das Reactionsproduct ohne Destillation in reine Form gebracht werden könnte, wenn die Acetylierung und Zersplitterung statt mit Schwefelsäure mit einer gasförmigen und deshalb leichter zu entfernenden Säure befördert wird.

Zu diesem Behufe ist Milchzucker mit Essigsäureanhydrid durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Reaction gesetzt worden.

In der That trat nach Entfernung der Salzsäure und der Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids durch Destillation im Vacuum — also bei sehr niedriger Temperatur — Krystallisation ein.

Die so entstandene Verbindung war jedoch ebensowenig ein Ester eines siebensäurigen Alkohols, wie Octacetylmilchzucker, sondern Acetochlormilchzucker $C_{12}H_{14}Cl(OC_2H_3O)_7$. Ob hiebei zuerst Octacetylzucker entsteht und dieser secundär ein Oxacetyl gegen Chlor austauscht, oder die Reaction in anderer Reihenfolge verläuft, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Über die Darstellung dieser Verbindung ist schon im April d. J. von Skraup und Kremann kurz berichtet worden; sie

ist daher die erstbekannte Acetochlorverbindung einer Biose, zu welcher später die Acetochlormaltose von E. Fischer und Armstrong, sowie von Foerg kamen.

Die Erwartungen, dass der Heptacetylchlormilchzucker Ausgangsmaterial zur Synthese mannigfacher Glycoside, insbesondere verschiedener Triosen sein werde, haben sich nicht erfüllt, da bisher alle Versuche zu amorphen Reactionsproducten führten; sie werden aber im hiesigen Institute von anderer Seite fortgesetzt.

Versuche mit Schwefelsäure.

10 *g* getrockneter Milchzucker wurden mit 60 *g* (55 cm^3) Essigsäureanhydrid versetzt, wobei Erwärmung auftrat, und ein Gemisch von 30 *g* Essigsäureanhydrid und 9 *g* concentrierter Schwefelsäure zugefügt, welches sich freiwillig auf 90° erwärmt hatte. Es trat ziemlich rasch Lösung und Braunfärbung ein und die Temperatur stieg auf 86°. Wird nach längerem Stehen auf etwa 400 *g* Eis gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, so hinterbleibt nach dem Abdestillieren ein Harz, das in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte, während Rohrzucker bei gleicher Behandlung leicht und reichlich Krystalle von Pentacetylglycose gibt.

Es wurde weiter versucht, die überschüssige Schwefelsäure, sowie die entstandene Sulfoessigsäure von den entstehenden Acetaten bei Abschluss von Wasser zu entfernen, was endlich folgendermaßen gelang.

20 *g* Milchzucker wurden, wie oben angegeben, acetyliert, hernach aber ungefähr die Hälfte des verwendeten Essigsäureanhydrids im Vacuum abdestilliert. Die übrig bleibende dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit viel Essigäther verdünnt, Petroläther bis zur eben beginnenden Trübung gegeben, unter Rückfluss gekocht und alle Viertelstunden fein gepulvertes, geschmolzenes Natriumacetat eingeworfen. Durch weiteres Zufügen von Petroläther gelang es, Schwefelsäure und Sulfoessigsäure soweit auszufällen, dass der Verdampfungsrückstand mit Soda und Salpetersäure geschmolzen nur mehr eine äußerst schwache Schwefelsäurereaction gab.

Hierauf wurde auf dem Wasserbade Essigäther und das Ligroin abdestilliert und die übrig bleibende dickflüssige Masse einer fractionierten Vacuumdestillation unterworfen. Zunächst gieng noch Essigsäureanhydrid über, später gieng unter zunehmenden Zersetzungserscheinungen bei 9 *mm* Druck zwischen 218 und 225° eine gelbe, durchsichtige, sehr zähe Flüssigkeit über, die an der Luft eine rothbraune Färbung annahm und glasartig erstarrte. Nach dem Trocknen im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gab sie Zahlen, welche sehr annähernd für eine Pentacetylhexose stimmen.

I. 0·1864 *g* gaben 0·3370 *g* CO_2 und 0·0970 *g* H_2O.
II. 0·1962 *g* gaben 0·3568 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	49·31	49·59	49·23
H	5·84	5·10	5·64

Durch Lösen in Äther und systematisches fractionelles Fällen mit Petroläther gelang es, hübsche farblose Nadeln zu erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 111·5° erreichten. Sie wurden im Vacuum getrocknet und analysiert.

I. 0·1962 *g* gaben 0·3527 *g* CO_2 und 0·1005 *g* H_2O.
II. 0·1274 *g* gaben 0·2286 *g* CO_2 und 0·0643 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	49·03	48·94
H	5·73	5·646

Nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung, wie sonstigen Eigenschaften liegt zweifellos Pentacetylglycose vor.

Es ist nicht gelungen, Pentacetylgalaktose aus den Mutterlaugen des Glucoseacetates und den bei der fractionellen Fällung erhaltenen amorphen Abscheidungen zu isolieren.

Versuche mit Salzsäure.

Acetochlormilchzucker.

Zur Darstellung des Acetochlormilchzuckers erwiesen sich folgende Verhältnisse geeignet.

10 *g* Milchzucker werden in Bombenröhren, welche flaschenartig ausgezogen sind, mit 83 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und trockenes Salzsäuregas unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die zugeschmolzenen Rohre werden einige Tage stehen gelassen, wobei sie öfters geschüttelt wurden, bis sich alles gelöst hatte. Hierauf wurden die Rohre wieder in eine Kältemischung gebracht, sodann vorsichtig geöffnet, der Inhalt in einen großen Fractionierkolben gegossen und einige Zeit trockene Luft zur Verdrängung des Salzsäuregases durchgeleitet. Dann wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestilliert; die übrigbleibende braune Masse wurde mit Benzol in der Wärme behandelt, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Zusetzen von Petroläther schieden sich weißliche bis farblose Krystalle ab, feine Nadeln oder Säulen. Sie zeigten anfangs den Schmelzpunkt 116 bis 117°; durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Benzol mit Ligroin stieg der Schmelzpunkt, doch blieb er immer äußert unscharf.

So wurden folgende Beobachtungen gemacht:

117·5° Sinterpunkt.
119—121° Die Hauptmenge schmilzt zu einer trüben Masse.
125° Hauptmenge vollständig geschmolzen.
132° Substanz vollständig geschmolzen, trüb, enthält viele Bläschen, welche erst gegen 150° verschwinden.

Bemerkenswert war, dass der Körper eine beträchtliche Chlorreaction zeigte.

Der Körper erwies sich als leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, sowie heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und in Wasser. In Chloroform gelöst war bei $c = 4 \cdot 665$ und $t = 20°$, $[\alpha]_D = +71 \cdot 75$.

Für die Analysen wurde im Trockenschranke bei 105° und im Vacuum getrocknet.

I. 0·1315 *g* gaben 0·2287 *g* CO_2 und 0·0677 *g* H_2O.
II. 0·1124 *g* gaben 0·1952 *g* CO_2 und 0·0577 *g* H_2O.
III. 0·1255 *g* gaben 0·2185 *g* CO_2 und 0·0642 *g* H_2O.
IV. 0·1595 *g* gaben 0·2798 *g* CO_2 und 0·0847 *g* H_2O.
V. 0·2024 *g* gaben 0·3532 *g* CO_2 und 0·0996 *g* H_2O.
VI. 0·7620 *g* gaben 0·1815 *g* AgCl mit Kalk geglüht.
VII. 0·3485 *g* gaben 0·079 *g* AgCl mit Kalk geglüht.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	47·43	47·36	47·48	47·84	47·59	—	—
H	5·75	5·74	5·72	5·94	5·50	—	—
Cl	—	—	—	—	—	5·89	5·60

	Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$	Gefunden im Mittel
C	47·67	47·54
H	5·35	5·73
Cl	5·41	5·74

Überführung in Octacetylmilchzucker.

Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* des Acetochlormilchzuckers in Essig gelöst und circa 1 *g* fein gepulvertes Silberacetat dazugegeben. Beim Erwärmen schied sich bald Chlorsilber ab. Als die Lösung keine Chlorreaction mehr zeigte, wurde vom Chlorsilber abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und die essigsaure Lösung über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vacuum eindunsten gelassen. Der eingetrocknete Rückstand wurde mit Alkohol verrieben, abgesaugt und wiederholt durch Zufügen von Ligroin zur heißen Lösung in Benzol umkrystallisiert. So entstanden schöne, farblose Krystalle (Täfelchen und Nadeln), welche den Schmelzpunkt 86° hatten. Für die Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0·1503 *g* gaben 0·2791 *g* CO_2 und 0·0808 *g* H_2O.
II. 0·1395 *g* gaben 0·2502 *g* CO_2 und 0·0696 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden	
		I	II
C	49·56	50·64	48·92
Cl	5·60	6·01	5·58

Der nach der Angabe von Schmoeger[1] dargestellte Octacetylmilchzucker (Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat) ist in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen mit dem aus Acetochlormilchzucker erhaltenen Ester identisch.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

5 *g* Acetochlormilchzucker wurden in 20 cm^3 Chloroform gelöst und mit 16 *g* frisch destilliertem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Als nach 16 Stunden die Abscheidung eines festen Körpers aufgehört hatte, wurde das Kölbchen vom Wasserbade genommen. Es hatte sich eine beträchtliche Menge eines gelblichen krystallinischen Körpers abgeschieden, welcher abgesaugt und zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser gewaschen und aus Chloroform schließlich mit Alkohol umkrystallisiert wurde. Die dunkelrothe Mutterlauge wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin eindunsten gelassen. Aus ihr ließen sich bei Zusatz von Äther oder Ligroin ebenfalls gelbe Krystalle isolieren, welche den ursprünglich erhaltenen gleich waren. Die gereinigte Substanz bildet weiße Prismen mit gelbem Stich und hatten den constanten Schmelzpunkt 128·5°. Sie ist Acetylphenylhydrazin.

0·1858 *g*, vacuumtrocken, gaben 30·5 cm^3 N bei 15° und 729 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}NO_2$	Gefunden
N	18·66	18·429

Aus den sirupösen Mutterlaugen ließen sich, wie bereits erwähnt, keine weiteren Körper isolieren. Skraup und Kremann kamen bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose zu denselben negativen Resultaten.

Nach den Methoden, die W. Königs und E. Knorr für die Überführung der Acetobromglucose in das Methylglucosid,

[1] Berl. Ber., 25, 1453.

beziehlich deren Tetracetylester angeben, habe ich versucht, analoge Verbindungen aus dem Acetochlormilchzucker zu gewinnen. Beide Reactionsproducte verblieben bei allen Krystallisationsversuchen amorph, es wurde deshalb auf Analysen verzichtet. Bemerkenswert ist, dass die methylalkoholische Lösung des Acetochlormilchzuckers auffallend träge saure Reaction annahm, und dass auch die Umsetzung mit Silbercarbonat sehr langsam und ohne wahrnehmbare Kohlensäureentwickelung vor sich gieng.

Auch die Umsetzung mit Phenolnatrium gab lediglich amorphe Producte.

Über das Oxim des Diacetonamins und das 2,4-Diamino-2-Methylpentan

von

Dr. **Moriz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Wiewohl die Ketonnatur des Diacetonamins durch die Reduction zum Diacetonalkamin[1] und durch die Einwirkung von Blausäure[2] dargethan ist, war bisher die Darstellung eines Oxims noch nicht versucht worden. Es ließ sich erwarten, dass ein solches Oxim

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> \begin{matrix} C.NH_2 \\ | \\ CH_2C:NOH.CH_3 \end{matrix}$$

bei der Reduction das 2,4-Diamino-2-Methylpentan (Trimethyltrimethylendiamin)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> \begin{matrix} C.NH_2 \\ | \\ CH_2CH.NH_2.CH_3 \end{matrix}$$

liefern dürfte, das weiterhin eventuell in das correspondierende β-Glycol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> \begin{matrix} C.(OH) \\ | \\ CH_2CH(OH).CH_3 \end{matrix}$$

[1] Heintz, Annalen, 183, 290.

[2] Heintz, Annalen, 189, 231 und 192, 329, sowie 192, 339; Weil, Annalen, 232, 206 und 234, 127.

übergeführt werden könnte. Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche zeigen, dass thatsächlich das Diacetonamin in glatter Reaction das Oxim liefert, das zum entsprechenden Diamin reduciert werden konnte. Während ich noch mit der Untersuchung des Oxims beschäftigt war, machte Harries[1] die vorläufige Mittheilung, dass das von ihm durch Oximierung des Diacetonamins erhaltene Aminoxim ihm bei der Reduction mit Natrium und Alkohol das Diamin $C_6H_{16}N_2$ lieferte. Ich habe hierauf zur Wahrung meines Anrechtes auf die weitere Fortführung meiner Arbeit über die bisherigen Ergebnisse[2] meiner damals noch unabgeschlossenen Versuche berichtet, die ich hier nochmals neben den Versuchen zur Darstellung des Diamins zusammenfassen will.

Darstellung und Eigenschaften des Oxims.

Es erwies sich als einfacher, für die Oximierung direct das Diacetonaminoxalat zu verwenden, statt vom Diacetonamin selbst auszugehen.

Es wurden demnach 50 *g* Diacetonaminoxalat in 80 *g* Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, alsdann wurde abgekühlt, wobei ein Theil des Salzes wieder ausfiel und eine völlig erkaltete Lösung von 50 *g* Ätzkali in der gleichen Gewichtsmenge Wasser allmählich hinzugegeben, wobei das freie Diacetonamin sich abschied. In das gesammte Gemisch wurden nun 20 *g* Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, unter häufigem Umschütteln einfließen gelassen, wobei das ölige Diacetonamin wiederum verschwand. Dann wurde 12 Stunden stehen gelassen und mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zunächst über Kaliumcarbonat getrocknet, dann vom Äther befreit und das zurückbleibende dickflüssige Product im Vacuum destilliert. Ohne einen nennenswerten Vorlauf destillierte alles bei 12 *mm* von 120 bis 122° über und erstarrte fast momentan in der Vorlage und zum Theile auch im Kühlrohre zu einem compacten Krystallkuchen. Unter einem Drucke von 17 *mm*

---

[1] Berl. Ber., 34, 300.
[2] Berl. Ber., 34, 792.

fand ich den Siedepunkt zu 133 bis 135°. Durch Umkrystallisieren aus reinem Ligroin wurde die Substanz in gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen erhalten, die sich zu rosetten- und ährenförmigen Gebilden vereinigen. Die aus Ligroin umkrystallisierte Substanz beginnt um 50° etwas zu sintern und ist bei 58° geschmolzen.

Die Analysen des vacuumtrockenen Körpers ergaben:

I. 0·1679 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1635 *g* Wasser und 0·3435 *g* Kohlensäure.

II. 0·1219 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 750 *mm* Barometerstand.

III. 0·1913 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 36·75 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 754 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{14}N_2O$
	I	II	III	
C	55·79	—	—	55·38
H	10·82	—	—	10·77
N	—	21·79	22·01	21·54

Die Moleculargewichtsbestimmungen, nach der Methode von Bleier-Kohn im Anilindampf ausgeführt, ergaben:

I. 0·0118 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 139 *mm* Paraffinöl (Constante für Anilin = **1490**).

II. 0·0240 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 277 *mm* Paraffinöl (Constante für Anilin = **1490**).

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{14}N_2O$
	I	II	
m	126·5	129·09	130

Das Diacetonaminoxim repräsentiert eine in Wasser ziemlich lösliche und, wie sich aus der Zusammensetzung seiner

im folgenden beschriebenen Salze ergibt, einsäurige Base von schwachem Oximgeruch, die charakteristische Reactionen mit gewissen Metallsalzlösungen gibt. Es besitzt bei Siedehitze nur geringes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. Setzt man seiner wässerigen Lösung Kupfersulfatlösung zu, so resultiert eine tiefblaue Lösung. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Silbernitratlösung erhält man einen Silberspiegel. Setzt man zur überschüssigen wässerigen Lösung der Base Quecksilberchloridlösung, so erhält man eine weiße käsige Fällung, die beim Umschütteln sich wieder löst. Setzt man hingegen zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässerige Lösung der Base, so löst sich der ursprünglich entstandene Niederschlag in der Kälte nicht, wohl aber verschwindet er beim Erwärmen und fällt beim Erkalten wieder aus; doch lösen auch sehr geringe Mengen von verdünnter Salzsäure den Niederschlag in der Kälte.

Benzoylierung.

Dieselbe wurde nach der Methode von Schotten-Baumann ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim in zehnprocentiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Es kam nun ein Krystallkuchen zur Abscheidung, der zunächst durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Alkali befreit, schließlich aus verdünntem, heißen Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so feine, glitzernde Nadeln, die bei 121 bis 123° schmolzen.

Die Analysen ergaben, dass das Dibenzoylderivat

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C.NH.(CO.C_6H_5) \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2.C:NO.(CO.C_6H_5).CH_3$$

vorliegt.

I. 0·1843 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1101 *g* Wasser und 0·4810 *g* Kohlensäure.

II. 0·1811 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 762 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O(C_6H_5CO)_2$
C	71·17	—	71·00
H	6·63	—	6·51
N	—	8·51	8·28

Dieses Benzoylproduct eignet sich auch zum Nachweise verhältnismäßig geringer Mengen des Aminoxims, da selbst in verdünnten wässerigen Lösungen der Base Natronlauge und Benzoylchlorid beim Schütteln eine krystallinische Fällung des Benzoylderivates liefern, die nach dem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol durch die Schmelzpunktbestimmung identificiert werden kann.

Sulfat des Aminoxims.

Wenn die Lösung des Oxims in Äther oder Aceton mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, so erfolgt eine weiße Fällung, die schon in sehr geringen Mengen überschüssiger verdünnter Schwefelsäure sich leicht löst. Das Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und schließlich im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

0·1725 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Wärme mit Chlorbaryum gefällt, 0·1108 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_6H_{14}N_2O.H_2SO_4$
H_2SO_4	27·01	27·38

Das Salz verkohlt zwischen 210° und 220° nach vorausgegangener Bräunung.

Das Oxalat.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Salzes versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure, saugt das Salz ab, wäscht es zunächst mit Äther und dann mit Alkohol aus und krystallisiert es schließlich

aus einer größeren Menge siedenden Alkohols um, aus dem es beim Erkalten in feinen, wolligen Nädelchen ausfällt. Man kann auch die wässerige Lösung der Base mit Oxalsäure genau neutralisieren und die concentrierte Lösung des Oxalates mit Ätheralkohol fällen. Die Analyse ergab:

0·1578 *g* vacuumtrockenes Salz lieferten, nach Dumas verbrannt, 22·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2.C_6H_{14}N_2O.C_2H_2O_4$
N........	16·26	16·00

Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei etwa 214°.

Reduction des Oxims mit Natrium in Alkohol.

8 *g* Oxim wurden in 100 *g* absoluten Alkohols gelöst und dann Natrium solange eingetragen, bis das eingebrachte Metall unangegriffen blieb. Die Reaction verläuft anfangs unter heftiger Erwärmung, so dass lebhaftes Sieden eintritt. Als die Einwirkung träger wurde, wurde im Wasserbade erwärmt. Dann wurde ungefähr die gleiche Menge Wasser zugesetzt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wässerige Destillat hinterließ, nachdem es mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert war, beim Abdampfen eine von färbenden Verunreinigungen durchsetzte Salzmasse. Dieselbe wurde mit Kalilauge übersättigt und die flüchtige Base neuerlich im Wasserdampfstrome abdestilliert. Beim Abdampfen des mit verdünnter Salzsäure wiederum neutralisierten Destillates blieb ein nunmehr kaum gefärbtes, außerordentlich zerfließliches Chlorhydrat zurück. Für die Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0·3926 *g* Substanz lieferten nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitratlösung gefällt, 0·6015 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2.2HCl$
Cl	37·77	37·52

Die concentrierte Lösung dieses Chlorhydrates schied, mit Platinchlorid im Überschusse versetzt und hierauf im Vacuum eingeengt, das Chloroplatinat in Form glitzernder Nädelchen ab, die mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0·2081 *g* vacuumtrockener Substanz ließen beim Abglühen 0·0774 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2.2HCl+PtCl_4$
Pt	37·18	37·02

Reduction des Oxims mit Natriumamalgam.

40 *g* Diacetonaminoxim wurden mit 400 cm^3 Wasser und so viel Eisessig versetzt, dass die Lösung nur schwach mit Säure übersättigt war. Dann wurde vierprocentiges Natriumamalgam (die doppelte der berechneten Menge) allmählich eingetragen, indem gleichzeitig durch fortwährenden Zusatz von Eisessig dafür gesorgt wurde, dass die Lösung stets sauer blieb. Nach beendeter Reduction wurde vom Quecksilber abgegossen, mit starker Kalilauge alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrome destilliert. Das gesammte Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben hiebei über 40 *g* Diaminchlorhydrat zurück. Die Ausbeute war eine entschieden bessere als nach der bereits von Harries[1] angewandten Reductionsmethode mit Natrium in Alkohol, wo ich aus 8 *g* Oxim nur 5 *g* Diaminchlorhydrat erhielt. Das bei der Reduction mit Natriumamalgam gewonnene Diaminchlorhydrat wurde auch für die Analyse bei 110° getrocknet.

0·1663 *g* Diaminchlorhydrat lieferten, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt, 0·2522 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2.2HCl$
Cl	37·40	37·52

[1] A. a. O.

Aus diesem Chlorhydrat wurde dann das Chloroplatinat in der bereits früher beschriebenen Weise dargestellt. Die Analyse desselben ergab:

0·1466 *g* vacuumtrockener Substanz ließen beim Abglühen 0·0541 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$
Pt	36·90	37·02

Das Diamin $C_6H_{16}N_2$.

Die Isolierung des Diamins aus seinem Chlorhydrate wurde nach dem Verfahren vorgenommen, das neuerdings Curtius und Clemm[1] und Curtius und Steller[2] beim 1,6-Diaminohexan und beim 1,8-Diaminooctan beschrieben haben. 8 *g* Chlorhydrat wurden in einer sehr geringen Menge Wasser gelöst, mit starker Kalilauge übersättigt und dann festes Ätzkali eingetragen. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform wurde die Base der Lösung entzogen. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden über festem Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand der Fractionierung unterzogen. Hiebei konnte leicht eine von 147 bis 155° unter Atmosphärendruck siedende Hauptfraction erhalten werden. Die Moleculargewichtsbestimmung dieser Substanz ergab:

0·0193 *g* lieferten, nach Bleier-Kohn im Toluoldampf vergast, eine Druckerhöhung von 219 *mm* Paraffinöl (Constante = 1269).

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2$
m	111·8	116

Dieses Diamin repräsentiert eine wasserhelle, ammoniakalisch und fischartig riechende, ziemlich leicht bewegliche und

[1] Journal für prakt. Chemie, 62, 206 (1900).

[2] Ebenda, 62, 227 (1900).

an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit. Es erstarrt beim Stehenlassen in offenen Gefäßen in wenigen Augenblicken zu einem krystallinischen Carbamat. Mit Wasser mischt es sich unter Erwärmung. Die wässerige Lösung, einer Kupfersulfatlösung zugesetzt, gibt eine blaugrüne Fällung, die im Überschusse des Fällungsmittels mit dunkelvioletter Farbe sich löst. Bei Zusatz der wässerigen Diaminlösung zu einer Silbernitratlösung erhält man anfangs eine bräunlichweiße Fällung, die sich desgleichen im Überschusse des Fällungsmittels vollkommen löst.

Einwirkung von Cyansäure auf das Diamin.

In der Absicht, zum Diharnstoff des Diamins $C_6H_{16}N_2$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C.NH.CO.NH_2\\ \qquad |\\ \qquad CH_2.CH.CH_3\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad NHCO.NH_2\end{array}$$

zu gelangen, habe ich die Einwirkung von Cyansäure auf dieses Diamin untersucht, die ich nach den Angaben von Volhard[1] zur Darstellung des Äthylendiharnstoffs und von E. Fischer und Koch[2] zur Darstellung des Trimethylendiharnstoffs ins Werk setzte.

8 *g* Diaminchlorhydrat wurden in ungefähr 1 *l* Wasser gelöst und die doppelte der berechneten Menge frisch bereiteten Silbercyanats eingetragen. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung beendet, da die von dem aus Chlorsilber und überschüssigem Silbercyanat bestehenden Niederschlage abfiltrierte Lösung sich als völlig chlorfrei erwies. Das Filtrat wurde nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von der geringen Menge des in Lösung gegangenen Silbercyanats befreit. Nach neuerlicher Filtration vom Silbersulfid wurde auf dem Wasserbade abgedampft, wobei ein kaum krystallinischer, gummiartig erhärtender Rückstand von lichtgelber Farbe zurückblieb. Ich erhielt desgleichen

[1] Annalen, 119, 349.

[2] Annalen, 232, 226.

ein amorphes Product,[1] als ich nach beendeter Umsetzung zwischen dem Diaminchlorhydrat und dem Silbercyanat die Entfernung der geringen Menge in Lösung gegangenen Silbercyanats durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure vornahm und dann die filtrierte Lösung concentrierte.

Indes konnte ich feststellen, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieses gummiartige Reactionsproduct ein krystallinisches Nitrat erhalten werden kann. Es wurde demnach der Abdampfrückstand in der gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgenommen und hierauf so lange concentrierte Salpetersäure zugegeben, als noch eine Fällung erfolgte. Es wurde jetzt stehen gelassen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte, von der überschüssigen Salpetersäure abgegossen, die Substanz auf Thonplatten abgepresst und schließlich die letzten Reste anhaftender Säure im Vacuum über Ätzkali entfernt. Dann wurde das Salz in absolutem Alkohol gelöst und die filtrierte alkoholische Lösung im Vacuum concentriert. Ich erhielt so ein lockeres, rein weißes Krystallpulver, das aus einem Haufwerk feiner Nädelchen bestand, die zu sternförmigen Gebilden vereinigt waren. Die Substanz lieferte deutlich die Eisenvitriolreaction der Nitrate und löste sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit.

0·1693 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 38·25 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 738 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8N_4O_2H_{18}.2NO_3H$	$C_8N_4O_2H_{18}HNO_3$
N	25·21	25·60	26·41

Der Salpetersäuregehalt der Substanz wurde titrimetrisch ermittelt.

I. 0·1121 *g* verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisation 6·65 *cm*³ 0·1-Normalnatronlauge.

[1] Vergl. Kerp, Annalen, 290, S. 151.

II. 0·1006 *g* verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisation 6·03 cm^3 0·1-Normalnatronlauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_8N_4O_2H_{18}.2HNO_3$	$C_8N_4O_2H_{18}.HNO_3$
HNO_3...	37·37	37·76	38·40	23·77

Wiewohl alle diese Zahlen darthun, dass thatsächlich das Dinitrat des Trimethyltrimethylendiharnstoffs vorliegt, so vermuthete ich doch, namentlich mit Rücksicht auf den zu niedrig gefundenen Salpetersäuregehalt, eine geringe Verunreinigung der Substanz. Es wurde deshalb das fein zerriebene Salz neuerlich mit concentrierter Salpetersäure übergossen und ins Vacuum über Ätzkali gebracht, schließlich wieder aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben nunmehr:

I. 0·2016 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 46·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und 751 *mm* Barometerstand.

II. 0·2318 *g* des vacuumtrockenen Körpers verbrauchten, in Wasser gelöst, 13·8 cm^3 0·1-Normalnatronlauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_8N_4O_2H_{18}2HNO_3$	$C_8H_{18}N_4O_2HNO_3$
N........	25·93	—	25·60	26·41
HNO_3....	—	37·50	38·40	23·77

Diese Zahlen zeigen, dass die Zusammensetzung der Substanz im wesentlichen die gleiche geblieben ist. Der stets zu niedrig gefundene Salpetersäuregehalt dürfte sich vermuthlich nur durch unvollständigen Zerfall des Dinitrates in seine Componenten bei der Behandlung mit Wasser erklären. Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen zwischen 138 bis 140°.

Die Fähigkeit eines Diharnstoffes, ein Dinitrat zu liefern, ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Wenigstens

verträgt der Äthylendiharnstoff, wie dies Volhard[1] ausdrücklich angibt, sogar das Eindampfen mit concentrierter Salpetersäure, ohne damit eine Verbindung einzugehen.

Quecksilberchloriddoppelsalz des Diamins.

Bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu einer überschüssigen wässerigen Lösung des Diamins erhält man eine weiße Fällung, die sich beim Umschütteln wieder löst. Wenn man aber zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässerige Lösung des Diamins gibt, so löst sich der entstandene Niederschlag nicht auf. Erwärmt man nun diesen Niederschlag mit jener Menge verdünnter Salzsäure, die eben hinreichend ist, um bei Siedehitze Lösung zu bewirken, und versetzt dann die noch warme, nunmehr nur ganz schwach saure Flüssigkeit mit wenigen Tropfen einer wässerigen Diaminlösung, bis eine Spur einer Trübung sichtbar wird, so fällt beim Erkalten die Quecksilberdoppelverbindung in seidenglänzenden, gut ausgebildeten Krystallnadeln aus. Das Salz wurde abgesaugt und durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. In kaltem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, löst sich aber in beträchtlicher Menge in siedendem Wasser. Die Substanz zersetzt sich bei etwa 181 bis 183° unter Gelbfärbung und verfärbt sich, wenige Grade höher erhitzt, dunkelbraun.

Die Analyse ergab:

0·1459 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten, unter Salzsäurezusatz in Wasser gelöst und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, 0·1020 *g* HgS.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2.2HCl+3HgCl_2$
Hg.......	60·26	59·92

Ein Quecksilberdoppelsalz analoger Zusammensetzung hat Ladenburg[2] beim Pentamethylendiamin beschrieben, während

[1] Annalen, 119, 350.
[2] Berl. Ber., 19, 2585.

Bocklisch[1] und später auch Ladenburg[2] eine zweite Quecksilberdoppelverbindung dieser Base, welche nach der Formel $C_6H_{16}N_2 . 2HCl + 4HgCl_2$ zusammengesetzt ist, beobachtet haben.

Einer späteren Untersuchung wird es vorbehalten bleiben, das Diacetonaminoxim einer Reihe von synthetischen Reactionen[3] zu unterwerfen und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamin eine Überführung desselben in das correspondierende β-Glycol zu erzielen.

[1] Berl. Ber., 18, 1925 und 20, 1445.
[2] Berl. Ber., 20, 2217.
[3] Berl. Ber., 34, 794.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1901.

Herr Prof. Dr. Otto Drasch in Graz dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Herausgabe seiner Untersuchungen über die Entwicklung des Hühnchens.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Hans Molisch in Prag übersendet eine Arbeit, betitelt: »Über den Goldglanz von *Chromophyton Rosanoffii* Woron.«

Herr Adolf Faidiga, Referent der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, übersendet eine Monographie unter dem Titel: »Das Erdbeben von Sinj am 2. Juli 1898«.

Herr Dr. Victor Hammerschlag legt eine im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung vor, betitelt: »Die Lage des Reflexcentrums für den Musculus tensor tympani«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haeckel Ernst, Kunstformen der Natur. Sechste Lieferung. Leipzig und Wien. 4⁰.

Naturhistorische Gesellschaft in Nürnberg, Festschrift, 1901.

Universität in Freiburg (Schweiz), Akademische Schriften. 1900—1901.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1901.

Der Vorsitzende, Herr Präsident E. Sueß, macht Mittheilung von dem Verluste, welchen diese Classe durch das am 20. November l. J. zu Wien erfolgte Ableben ihres inländischen correspondierenden Mitgliedes, Herrn Hofrathes Prof. Johann Edlen v. Radinger, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Prof. K. Rabl in Prag dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Herausgabe seiner Arbeit über die Entwickelungsgeschichte des Gesichtes der Wirbelthiere.

Das w. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Herrn Rudolf Götz, betitelt: »Über die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Lieben überreicht folgende zwei Arbeiten von Herrn G. Billitzer:

I. »Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Kathodische Depolarisation.«
II. »Über die saure Natur des Acetylens.«

Herr Dr. C. Hillebrand, Docent an der k. k. Universität in Wien, legt eine Mittheilung vor, betitelt: »Über die gleichzeitige Sichtbarkeit der Sonne und des total verfinsterten Mondes im allgemeinen und speciell bei den zwei Mondesfinsternissen des Jahres 1902«.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über den Helligkeitseindruck von Sternhaufen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Brühl, Jul. Wilh., Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie. IX. Band, VII. Theil: Organische Chemie. Braunschweig, 1901. 8°.

Cooke, Theodore, The Flora of the Presidency of Bombay. London, Part I, 1901. 8°.

Meteorologisches Bureau in Sarajevo, Zusammenstellung der in den Jahren 1896, 1897, 1898 in Bosnien und der Hercegovina stattgefundenen Beobachtungen. Wien, 4°.

Verson, E., Sull'armatura delle zampe spurie nella larva del filugello. XIV. Padua, 1901. 8°.

Über die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol

von

stud. phil. **Rudolf Götz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1901.)

Bei Behandlung des Diphensäureanhydrids mit Aluminiumchlorid in Benzollösung haben Graebe und Aubin »eine bei ungefähr 148° schmelzende Säure« erhalten, aus deren Analyse sich keine Formel ableiten ließ, die auf einen der in Betracht kommenden Körper gestimmt hätte. Auf Grund von bei analogen Fällen gemachten Erfahrungen hätte man die Entstehung einer *o*-Benzoyldiphenyl-*o*-Carbonsäure erwarten sollen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt habe ich die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol nach der Reaction von Friedel und Crafts einer erneuten Untersuchung unterzogen.

Zunächst möge es mir gestattet sein, einige Bemerkungen bezüglich der Darstellung von Diphensäure zu machen. Sowohl Fittig und Schmitz [1] als auch Graebe und Aubin [2] geben an, dass eine feine Vertheilung des Phenanthrenchinons die Oxydation desselben wesentlich erleichtere. Ich erzielte eine solche, indem ich das krystallisierte Chinon in der für die Oxydation von den obgenannten Autoren vorgeschriebenen Menge concentrierter Schwefelsäure auflöste und diese Lösung unter beständigem Umrühren langsam in eine Schale eingoss, in welcher

[1] A., 193, 116.
[2] A., 247, 263.

sich die vorgeschriebene Menge an Kaliumbichromat und Wasser befand. Das Phenanthrenchinon fällt hiebei in einem äußerst fein vertheilten Zustand aus, und die Temperatur des Gemisches wird soweit gesteigert, dass die Reaction vor sich gehen kann. Zum Schlusse erhitzte ich das Gemenge, entgegen der angeführten Vorschrift, welche die Einhaltung einer Temperatur »bis nahe zum Siedepunkt« verlangt, zum kräftigen Sieden.[1] Nach etwa vierstündigem Kochen war das Phenanthrenchinon zum größten Theil in Krystalle von Diphensäure verwandelt. Ich erhielt so ein rein weißes Product in vorzüglicher Ausbeute. Behufs Überführung der Diphensäure in ihr Anhydrid hielt ich mich genau an die von Graebe und Aubin gegebene Vorschrift.

Die Condensationsversuche des Anhydrids mit Benzol habe ich mannigfach variiert und hiebei stets die Bildung zweier Verbindungen, einer Säure und eines neutralen Körpers, beobachten können. Die besten Resultate gab nachstehendes Verfahren:

10 *g* Diphensäureanhydrid werden in einem trockenen Kolben in ungefähr $^3/_4$ *l* siedenden Benzols gelöst. Man lässt dann etwas abkühlen und trägt 30 *g* Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Die Reaction verläuft anfangs stürmisch, lässt aber in ihrer Heftigkeit nach Hinzufügen weiterer Mengen von Aluminiumchlorid immer mehr nach. Man lässt noch eine halbe Stunde sieden,[2] worauf die Reaction beendet ist. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser versetzt, bis die anfangs dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist, und gelbe, voluminöse Massen sich ausgeschieden haben. Ohne vorher filtriert zu haben, trennt man jetzt die Benzollösung von der wässerigen

[1] Die Angabe, dass die Ausbeute an Diphensäure durch starkes Erhitzen beeinträchtigt werde, fand ich nicht bestätigt, und ich überzeugte mich auch durch einen Versuch, dass Diphensäure von dem zur Oxydation verwendeten Chromsäuregemisch bei Gegenwart von Phenanthrenchinon nicht angegriffen wird. Ich oxydierte 10 *g* des Chinons, dem ich noch die gleiche Menge Diphensäure hinzufügte, nach der oben angegebenen Methode. Nach mehrstündigem Kochen erhielt ich 16 *g* Diphensäure neben circa 3 *g* unangegriffenem Chinon.

[2] Längeres Erhitzen schädigt die Ausbeute.

im Scheidetrichter und gießt dann jede durch ein separates Faltenfilter ab. Die festen, abfiltrierten Massen werden hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert und die Lösung abermals filtriert, der Rückstand wird mit Natriumcarbonat ausgezogen und die filtrierte alkalische Lösung angesäuert. Es scheidet sich dann das saure Reactionsproduct in Form von gelben Klumpen aus.

Die Benzollösung schüttelt man mit Natriumcarbonatlösung, um etwa vorhandene geringe Quantitäten saurer Substanzen zu entfernen. Hierauf wird das Benzol abdestilliert und der gelbe, ölige, bald erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem die Verbindung in schönen, bernsteingelben, prismatischen Krystallen zur Ausscheidung kommt. Die Ausbeute an diesem Körper ist gering (10 bis 15% des angewandten Anhydrids), während vom sauren Reactionsproduct ungefähr 50% erhalten wurde.

Untersuchung des sauren Reactionsproductes.

Es wurde zunächst versucht, die Substanz aus Wasser umzukrystallisieren. Hiebei zeigte es sich, dass ein geringer Theil in Lösung geht, der sich beim Erkalten der wässerigen Lösung sofort in weißen Kryställchen wieder ausschied, während die gelbe Hauptmasse als in Wasser unlöslich zurückblieb. Es war nicht schwer, den löslichen Antheil als Diphensäure zu identificieren. Die gelbe Säure wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in gelben Nädelchen erhalten, die bei 227° schmolzen. Dies ist der Schmelzpunkt der von Graebe und Aubin[1] zuerst beobachteten Fluorenmethylsäure-(5) (Diphenylenketoncarbonsäure) und auch die sonstigen Eigenschaften der Substanz weisen auf ihre Identität mit der genannten Säure hin.

Zum Überflusse wurde auch noch die Analyse und Titration ausgeführt.

0·1981 *g* Substanz gaben 0·5472 *g* Kohlensäure und 0·0614 *g* Wasser.

[1] B., 20, 845.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
C	75·3	75·00
H	3·45	3·58

0·1023 *g* Substanz verbrauchten 4·5 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Baryt-hydratlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
M	227	224

Die von Graebe und Aubin beobachtete Säure vom Schmelzpunkte 148° habe ich nicht erhalten können.

Untersuchung des neutralen Reactionsproductes.

Die schön krystallisierende Substanz zeigt den unveränderlichen Schmelzpunkt 95° und siedet unzersetzt bei einer über 400° liegenden Temperatur. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner rothgelber Farbe und fällt bei Verdünnung mit Wasser aus der schwefelsauren Lösung wieder unverändert aus. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien. Analysen und eine Moleculargewichtsbestimmung ergaben ein Resultat, das zur Formel $C_{20}H_{12}O_2$ führte.

I. 0·2053 *g* gaben 0·6361 *g* CO_2 und 0·0812 *g* H_2O.
II. 0·2757 *g* gaben 0·8531 *g* CO_2 und 0·1079 *g* H_2O.
III. 0·1704 *g* gaben 0·5270 *g* CO_2 und 0·0715 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
	I	II	III	
C	84·5	83·39	84·35	84·50
H	4·39	4·34	4·65	4·22

Die Bestimmung des Moleculargewichtes wurde nach der Siedemethode von Beckmann in Benzollösung ausgeführt.

Zahl	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration der Lösung	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
I.	19·35 *g*	0·1516 *g*	0·0078	0·070°	292	
II.	19·35 *g*	0·1862 *g*	0·0173	0·073°	318	284
III.	19·35 *g*	0·2059 *g*	0·0280	0·090°	315	

Der Umstand, dass bei der Reaction als Hauptproduct Diphenylenketoncarbonsäure entsteht, sowie die Zusammensetzung des nicht sauren Reactionsproductes legen die Vermuthung nahe, dass auch in diesem ein Fluorenonderivat vorliege. Nimmt man an, dass sich das Diphensäureanhydrid primär, unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid, in normaler Weise condensiere, so wäre die zu erwartende Säure, wie schon erwähnt, *o*-Benzoyldiphenyl-*o*-Carbonsäure:

—COOH

—C—
‖
O

Wenn nun diese Säure, wie dies ja bei der *o*-Diphenylcarbonsäure,[1] bei der Diphensäure[2] und ihren Derivaten so leicht geschieht, unter Bildung des Fluorenringes Wasser abspaltet, so muss eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2$ entstehen, die als Benzoyl-(5)-Fluorenon zu bezeichnen wäre und deren Structur durch nachstehendes Formelbild gegeben ist:

[1] Fittig und Ostermayer, A., 166, 376.
[2] Graebe und Aubin, B., 20, 848.

—C—
‖
O=C O

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges ist auf mehrfache Weise erwiesen worden. So konnte gezeigt werden, dass dieselbe Substanz gebildet wird, wenn man das Chlorid der Diphenylenketoncarbonsäure-(5) mit Benzol und Aluminiumchlorid condensiert, ferner dass die Substanz in der Kalischmelze Benzoesäure abspaltet; ebenso wurde durch die Darstellung eines Dioxims und durch Reduction des Ketons zu einem bisecundären Alkohol das Vorhandensein von zwei Ketongruppen nachgewiesen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fluorenon-(5)-Carbonsäurechlorid und Benzol.

Graebe und Mensching[1] haben durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Diphensäureanhydrid eine bei »über 120° schmelzende Substanz« erhalten, die sie ursprünglich für Diphensäurechlorid hielten, die aber später von Graebe und Aubin[2] als das Chlorid der Diphenylenketoncarbonsäure erkannt und von denselben Autoren[3] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylenketoncarbonsäure dargestellt wurde. Der Beschreibung nach stellt das Chlorid große gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 128° dar.

Zur Gewinnung dieses Chlorids habe ich mich der neuerdings von H. Meyer[4] mit vielem Erfolge angewendeten Methode zur Darstellung von Säurechloriden mittels Thionylchlorid bedient und hiebei genau nach dem von Meyer geübten

[1] B., 13, 1304.
[2] B., 20, 845.
[3] A., 247, 279.
[4] Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

Verfahren gearbeitet. Das hiebei erhaltene Product wurde aus Benzol in $1^{1}/_{2}$ *cm* langen, gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Graebe's bei 128° lag. Die Ausbeute war nahezu quantitativ und das Product rein.[1] Eine gewogene Menge wurde in Kalilauge gelöst und aus der Lösung durch Salpetersäure die Diphenylenketoncarbonsäure ausgefällt. Von dieser wurde abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und nach Zusatz von neutralem chromsauren Kali mit einer $^{1}/_{10}$ normalen Silberlösung titriert.

0·3985 *g* Substanz verbrauchten 16 cm^3 $^{1}/_{10}$ normaler Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2Cl$
Cl	14·25	14·64

Der Äthylester der Diphenylenketoncarbonsäure, den ich durch Auflösen des Chlorids in Alkohol darstellte, zeigte dieselben Eigenschaften, wie sie von Graebe und Aubin beschrieben wurden.

Mit einer ganz geringen Quantität des Chlorids — etwa 1·5 *g* — führte ich die Condensation aus und verfuhr ganz analog den ersten, mit Diphensäureanhydrid vorgenommenen Condensationen. Das Ergebnis war ein Körper, der in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten vollständig mit dem aus Diphensäureanhydrid gewonnenen Diketon übereinstimmte. Die Ausbeute ist vorzüglich, so dass ich das für die folgenden Versuche erforderliche Diketon nur auf diese Weise darstellte.[2]

Die Identität der beiden Producte wird auch durch die Analyse erwiesen.

---

[1] Es empfiehlt sich, nur geringe Mengen Säure (10 *g*) auf einmal zu verwenden, da das Chlorid sonst unveränderte Säure enthält.

[2] Die hiezu erforderliche Diphenylenketoncarbonsäure muss nicht frei von Diphensäure sein, da diese Säure bei der Behandlung mit Thionylchlorid das Anhydrid gibt, welches bei der Condensation mit Benzol ebenfalls Benzoylfluorenon liefert.

0·1338 *g* Substanz gaben 0·4140 *g* Kohlensäure und 0·0493 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
C..........	84·38	84·50
H.........	4·17	4·22

Einwirkung von Hydroxylamin auf (5)-Benzoylfluorenon.

Da ich zunächst die Absicht hatte, die Anwesenheit zweier Ketongruppen nachzuweisen, habe ich die Substanz in Alkohol gelöst und mit dem Dreifachen der für beide Ketongruppen berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin, das in möglichst wenig Wasser gelöst war, versetzt. Dieses Gemenge wurde 5 Stunden hindurch auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung gekocht und hierauf in Wasser gegossen, woselbst das Oxim als weiße plastische Masse ausfiel, die nach kurzer Zeit fest wurde. Sie wurde filtriert und zur Entfernung des überschüssigen Hydroxylamins gut gewaschen. Das Krystallisieren bot Schwierigkeiten, da sich die Substanz aus allen angewandten Lösungsmitteln ölig abschied. Erst durch Anwendung eines Gemenges von ein wenig Äther, in dem das Oxim sehr leicht, und viel Benzol, in dem es schwerer löslich ist, gelang es, weiße derbe Krystalle zu erhalten, welche bei 215° unter Gasentwickelung schmolzen. Die Stickstoffbestimmung ergab, dass zwei Ketongruppen in Reaction getreten waren. Es liegt somit (5)-Benzoylfluorenondioxim vor.

0·1980 *g* Substanz gaben bei 20° Temperatur und 729 *mm* Barometerstand 16 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$
N.........	8·85	8·9

Zu dieser Verbindung führt auch die Behandlung des (5)-Benzoylfluorenons mit Hydroxylamin in alkalischer

Lösung. Das gelöste Diketon wurde unter Vermeidung von Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und einem großen Überschusse alkoholischen Kaliumhydroxyds versetzt und 24 Stunden stehen gelassen.

Nachdem vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert war, wurde in Wasser gegossen, wodurch das Oxim in weißen Flocken ausfiel, die sich zusammenballten und schnell fest wurden. Es wurde ebenso wie das früher erhaltene Product aus Äther-Benzol krystallisiert und erwies sich als identisch mit demselben.

Die Bildung eines Monoxims geht in saurer Lösung glatt vonstatten. Es wurde im allgemeinen wie bei der Darstellung des Dioxims verfahren, nur wendete ich genau die einer Ketongruppe entsprechende Quantität von salzsaurem Hydroxylamin an. Es genügte ein kurzes Kochen, um die Reaction zu vollenden. Aus Äther-Benzol krystallisierte das Monoxim besser als das Dioxim in gut ausgebildeten, weißen Krystallen vom Schmelzpunkte 146°.

0·4580 *g* Substanz gaben bei 23° Temperatur und 742 *mm* Barometerstand 18·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2N$
N	4·43	4·7

Acetylproduct. Das Monoxim wurde mit Eisessig bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Acetylproduct in kleinen glänzenden Krystallen aus, die bei 130° mit schwacher Gasentwickelung schmolzen. Zum Nachweise der Acetylgruppe wurde eine gewogene Menge mit Normal-Kalilauge verseift, nach dem Verseifen, mit Normal-Salzsäure der Überschuss der Lauge zurücktitriert.

3·4746 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 10·5 cm^3 Normal-KOH, entsprechend 0·4515 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3N$
C_2H_3O	12·9	12·6

Versuche, das mögliche structurisomere Monoxim, sowie die stereoisomeren Oxime darzustellen, verliefen resultatlos.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf (5)-Benzoylfluorenon.

Das Keton wurde in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst, so dass die Substanz beim Erkalten eine breiige Masse bildete, hierauf Phenylhydrazin im Überschusse zugefügt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde reichlich mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf das Hydrazon in Form von gelben Flocken ausfiel. Es wurde filtriert, mit Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war, gut gewaschen, und aus einem Gemenge von wenig Chloroform und viel Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhielt ich feine gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt innerhalb 171 bis 173° lag. Der bei der Stickstoffbestimmung gefundene Wert stimmt auf das Monohydrazon.

0·4351 *g* Substanz gaben bei 18° Temperatur und 735 *mm* Barometerstand 29 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{18}ON_2$
N	7·45	7·5

Meine Bemühungen, ein Dihydrazon zu erhalten, blieben ohne Erfolg, trotzdem ich die Substanz der langdauernden Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung aussetzte und auch das bereits umkrystallisierte Hydrazon neuerdings mit Phenylhydrazin behandelte. Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monoxim ein Oxim-Hydrazon zu erhalten. Man kann daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, dass bei der Bildung des Monoxims wie des Hydrazons dieselbe Ketongruppe in Reaction getreten ist.

(5)-Benzylfluoren.

H
—C—
H
H_2C

Das Diketon wurde, mit dem Fünfzehnfachen seines Gewichtes an Zinkstaub vermischt, in ein bajonnettartig ausgezogenes Glasrohr gefüllt und von beiden Seiten durch eine Schicht reinen Zinkstaubes abgeschlossen. Die Destillation wurde bei möglichst niedriger Temperatur in einem langsamen Wasserstoffstrom vorgenommen. Dabei erhielt ich ein schwach roth gefärbtes Destillat, das bald krystallinisch erstarrte. Es wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und lieferte Krystalle in Form von weißen glänzenden Blättchen, die bei 77° schmolzen. Die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte beweisen, dass der zu erwartende Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ (5)-Benzoylfluoren wirklich entstanden war.

0·1253 *g* Substanz gaben 0·4296 *g* Kohlensäure und 0·0706 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
C	93·5	93·75
H	6·26	6·25

Dampfdichte:

Substanz = 0·0629 *g*; $v = 6 \cdot 7\ cm^3$; $t = 18°$; $b = 740\ mm$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
M	233	256

Mit Pikrinsäure liefert dieser Kohlenwasserstoff keine krystallisierende Verbindung. Ein isomeres, bei 102° schmelzendes

Benzylfluoren ist vor 20 Jahren von Goldschmiedt[1] durch Einwirkung von Benzylchlorid und Zinkstaub auf Fluoren dargestellt worden.

(5)-Benzhydrylfluorenol.

$$\mathrm{H{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4 \quad OH \\ | \qquad\quad\ | \\ C_6H_3{-}{-}\underset{H}{C}{-}C_6H_5. \end{array}\right.}$$

In die kalte, mit ein wenig Wasser versetzte alkoholische Lösung des Diketons wurde circa dreiprocentiges Natriumamalgam in bedeutendem Überschusse eingetragen, worauf alsbald schwache Wasserstoffentwickelung zu beobachten war. Dabei machte ich die Wahrnehmung, dass die Lösung, die intensiv braun gefärbt war, sobald sie eine zeitlang stehen gelassen wurde, nach dem Umschütteln hellgelb erschien; nach einigen Minuten kehrte dann die braune Farbe wieder zurück. Für diese auffallende Erscheinung fehlt mir eine befriedigende Erklärung. Auf einer Oxydation durch den Luftsauerstoff kann die Braunfärbung nicht beruhen, da, wie der Versuch zeigte, eine größere Quantität dieser Lösung, die ich in ein offenes Becherglas abgoss, die helle Farbe immer noch beibehielt, nachdem der Rest der Flüssigkeit über dem Amalgam im verschlossenen Glase längst wieder dunkel geworden war. Ebensowenig kann man diese Erscheinung auf Lichtwirkung zurückführen, denn der Farbenumschlag vollzieht sich ebenso rasch im Dunkeln.

Nachdem das Natrium des Amalgams aufgebraucht war, wurde filtriert und die Lösung in viel Wasser gegossen, was die Abscheidung des gelösten Productes in gelblichen harzartigen Klumpen, die bald fest wurden, zur Folge hatte. Diese wurden, um etwa vorhandenes unverändertes Diketon zu entfernen, zunächst aus Benzol krystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise kleine, schwach gelbliche Krystalle, die bei circa 85° unter Gasentwickelung schmolzen, einige Grade höher wieder fest wurden und schließlich etwas unter 145° einen unscharfen

[1] Monatshefte für Chemie, 2, 443.

Schmelzpunkt hatten. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass die Substanz Krystallbenzol enthielt, dessen quantitative Bestimmung leider nicht möglich war, weil die Krystalle das Benzol schon beim Stehen an der Luft abgaben und die Substanz daher ohne Verlust an Benzol nicht getrocknet werden konnte. Dieselbe Beobachtung hat Bamberger[1] beim Fluorenalkohol gemacht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Reductionsproduct in reinem Zustande als weißen, in kleinen prismatischen Nadeln krystallisierten Körper vom Schmelzpunkte 145°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (weniger leicht); unlöslich in Wasser und Alkalien. In concentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schöner smaragdgrüner Farbe.

0·1624 *g* Substanz gaben 0·4954 *g* Kohlensäure und 0·0816 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$
C	83·2	83·33
H	5·57	5·55

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2$, welche dem Benzhydrylfluorenol zukommt. Außer auf die oben beschriebene Art der Reduction kommt man zu demselben Körper, wenn man das Diketon mit Zinkstaub in essigsaurer oder ammoniakalisch-alkoholischer Lösung behandelt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist, filtriert und gießt in Wasser. Die aus essigsaurer Lösung ausgefällte Substanz wird nach dem Filtrieren gründlich mit warmem Wasser gewaschen, da ihr Zinkacetat hartnäckig anhaftet, und zur weiteren Reinigung aus Benzol krystallisiert.

Diacetat. Zu dessen Darstellung wurde das Benzhydrylfluorenol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen, aus dem sich das Acetylproduct als harzartige Masse abschied.

[1] Beilstein, S. 1082 (1896).

Aus verdünntem Alkohol krystallisierte es in weißen, feinen, langen Nadeln, die schönen Seidenglanz hatten und bei 126° schmolzen. Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz in bekannter Weise verseift.

0·3986 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 2·2 *cm*³ Normal-Kalilauge, entsprechend 0·0946 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$
C_2H_3O	23·6	23·1

Benzoylfluorenol oder Benzhydrylfluorenon.

$$HC(OH)\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3-CO\text{-}C_6H_5\end{smallmatrix};\qquad CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3-CH(OH)\text{-}C_6H_5\end{smallmatrix}.$$

Der Gedanke, durch Anwendung geringerer Mengen von Natriumamalgam zu einem Ketonalkohol zu gelangen, lag sehr nahe. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, lieferten mir hauptsächlich wieder den zweiwertigen Alkohol nebst geringen Mengen gelbgefärbter Fractionen, die wohl ein Gemisch dieser Substanz mit dem gesuchten Ketonalkohol gewesen sein dürften, aus denen ich jedoch den letzteren nicht isolieren konnte. Es glückte indessen, kleine Quantitäten aus dem am leichtesten löslichen Antheile des aus Benzol krystallisierten Reductionsproductes zu fassen. Die geringe Ausbeute an diesem Körper, sowie der Umstand, dass die Trennung desselben von dem gleichzeitig anwesenden Diketon und Dialkohol schwierig ist, lassen diese Art der Darstellung unvortheilhaft erscheinen. Zweckmäßiger ist es daher, vom Dialkohol auszugehen und denselben durch gemäßigte Oxydation in den Ketonalkohol überzuführen. Zu diesem Behufe gießt man in die Lösung des Benzhydrylfluorenols in Eisessig, allmählich eine Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat ein. Die Oxydation geht in der Kälte glatt vonstatten, und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Beim Verdünnen mit viel Wasser scheiden sich braune Flocken ab, die, aus Alkohol

krystallisiert, einen Körper liefern, dessen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen mit jenen des durch Reduction von Benzoylfluorenon erhaltenen Alkohols. Dass der Körper ein Ketonalkohol ist, ergibt sich aus der Thatsache, dass er sowohl ein Monoacetat, als auch ein Monohydrazon zu liefern vermag. Er krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen seidenglänzenden Schüppchen von schwefelgelber Farbe, die sich am Filter zu einem dichten Filz zusammenlegen. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Mit concentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine rothgrün fluorescierende Lösung.

Es stand mir nicht genug Material zur Verfügung, um eingehend zu untersuchen, welche Ketongruppe des Benzoylfluorenons reduciert worden war. Mit Rücksicht auf die gelbe Farbe des Ketonalkohols und seines Acetates (siehe unten) könnte man immerhin annehmen, dass der Fluorenonring intact geblieben sei und dem Ketonalkohol die Formel

$$CO \begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_3-CHOHC_6H_5 \end{cases}$$

(Benzhydrylfluorenon) zukomme.

Man kann nämlich die Eigenschaften des Benzylfluorenons und seiner Reductionsproducte als Combination der Eigenschaften des Fluorenons mit denen des Benzophenons, respective ihrer Reductionsproducte auffassen. Nimmt man an, dass im Ketonalkohol die Combination Fluorenon und Benzhydrol vorhanden sei, dann sollte die Verbindung gelb gefärbt sein, wie es in diesem Falle auch zutrifft. Bei Annahme der Combination Fluorenol und Benzophenon sollte der Ketonalkohol farblos sein, denn beide Componenten sind nicht gefärbt.

Dieser Gedankengang, die Eigenschaften des Benzoylfluorenons und seiner Reductionsproducte als Resultierende der Eigenschaften einfacherer Körper aufzufassen, findet eine Stütze darin, dass es gelang, die Farbenreactionen der zusammengesetzt gedachten Körper mit concentrierter Schwefelsäure durch Mischen der schwefelsauren Lösungen von je zwei der einfacheren Körper hervorzubringen. Nachstehende Tabelle soll diese Reactionen veranschaulichen. Beim Keton-

alkohol gelang die Combination nur theilweise. Ich erhielt zwar die rothgrün fluorescierende Lösung durch Vereinigung der rothgelben des Diketons mit der grünen des Dialkohols, aber nicht durch Vermengen der Lösungen von Fluorenon mit Benzhydrol einerseits, oder Fluorenol und Benzophenon anderseits, wodurch ein weiterer Anhaltspunkt für die Structur des Ketonalkohols gewonnen wäre.

Färbungen mit concentrierter Schwefelsäure.

Substanz	Färbungen	
	der einzelnen Substanzen	eines Gemisches circa äquimolecularer Mengen
Ketonalkohol	rothgrün fluorescierend	—
Dialkohol	smaragdgrün	rothgrün fluorescierend genau wie Ketonalkohol
Diketon	rothgelb	
Benzophenon	gelbroth	rothgelb genau wie Diketon
Fluorenon	rothviolett	
Benzhydrol	gelb	smaragdgrün genau wie Dialkohol
Fluorenol	dunkelblau	

Das Acetat krystallisiert aus Alkohol, in dem es nicht so leicht löslich ist wie das Diacetat des Dialkohols, in verfilzten seidenglänzenden Nadeln, die schwach gelb gefärbt sind und bei 121° schmelzen. Bei der Verseifung färbt sich die helle Lösung dunkler gelb, entsprechend der dunkleren Färbung des Ketonalkohols.

0·2359 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 1·4 *cm*³ $^1/_2$ normaler Kalilauge, entsprechend 0·0301 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$
C_2H_3O	12·7	13·1

Das Hydrazon des Ketonalkohols bildet kleine gelbe Krystalle, die bei 194° unter Gasentwickelung schmelzen. Von dem Hydrazon des Diketons unterscheidet es sich durch eine etwas hellere Färbung und durch seine größere Löslichkeit in Alkohol.

0·1219 *g* Substanz gaben bei $t = 20°$ und $b = 740$ *mm* 8·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{20}ON_2$
N	7·49	7·4

Einen stricten Beweis für die Constitution des Ketonalkohols, wie auch des Monoxims und Monohydrazons zu erbringen, ebenso die weitere Charakterisierung des (5)-Benzoylfluorenons und Darstellung seiner Isomeren soll Gegenstand besonderer Untersuchungen sein.

Ich erfülle noch eine angenehme Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die liebevolle Unterstützung, die er meiner Arbeit in vollstem Maße zutheil werden ließ, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank ausspreche.

Über die Heptacetylchlormaltose

von

Richard Foerg.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1901.)

Nachdem Herr A. Bodart im hiesigen Institute gefunden hatte,[1] dass Milchzucker, in unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid suspendiert in eine Heptacetylchlorverbindung übergeht, habe ich analoge Versuche mit der Maltose begonnen. Ich theile sie heute schon mit, da E. Fischer und Armstrong[2] soeben über denselben Gegenstand berichtet haben und ich überdies durch äußere Umstände verhindert bin, die Arbeit fortzusetzen.

Wie im experimentellen Theile näher beschrieben ist, hat es keine Schwierigkeit, auf dem erwähnten Wege die Heptacetylchlormaltose krystallisiert und in recht guter Ausbeute zu erhalten.

Auch ihre Überführung in die Heptacetate des Methylmaltosids und Äthylmaltosids, welche beide Verbindungen sehr gut krystallisieren, geht auf dem von Königs und Knorr vorgezeichneten Wege recht glatt, dagegen gelang mir die Darstellung eines Acetylnitrats nicht. Bei dem von den genannten Chemikern für die Acetonitrose empfohlenen Verfahren konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

Von besonderem Interesse ist, dass die von mir erhaltenen Verbindungen mit jenen, die E. Fischer und Armstrong

---

[1] Siehe Monatshefte für Chemie, 1901.

[2] Berl. Ber., 34, 2895 (1901).

beschrieben haben, nicht identisch, sondern nur isomer sind, wie aus den Schmelzpunkten bestimmt hervorgeht. Beim Acetylmethylmaltosid ist die Differenz allerdings keine sehr beträchtliche, die Verbindung von E. Fischer und Armstrong schmilzt bei 121 bis 122° (corr.), meine bei 125 bis 127° (uncorr.), bei der Acetochlormaltose ist sie aber so groß, dass über die Verschiedenheit Zweifel wohl nicht bestehen können. Denn die Heptacetylchlorverbindung von E. Fischer und Armstrong schmilzt bei 64 bis 66°, meine bei 118 bis 120°.

Diese Verschiedenheit ist umso bemerkenswerter, als die Darstellungsbedingungen doch nicht so sehr differieren. Die niedriger schmelzende ist durch Einwirkung verflüssigter Salzsäure auf Octacetylmaltose, die höher schmelzende durch Einwirkung von in Essigsäureanhydrid gelöster Salzsäure auf Maltose selbst entstanden. Da, wenn die Maltose selbst in die Reaction eintritt, der Eintritt von Chlor direct möglich ist, bei der Octacetylmaltose aber nur durch Verdrängung von Oxacetyl, mag vorläufig hierin der Grund der Isomerisierung gesucht werden.

Durch die Verschiedenheit zweier Heptacetylchlormaltosen wird auch wahrscheinlich, dass die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acetochlorgalactosen von E. Fischer und Armstrong, beziehlich Skraup und Kremann, die bei 74, beziehlich 82° schmelzen, nicht identisch sind.

Da Fischer und Armstrong ihr Acetylchlormaltose in β-Methylglucosid verwandelt haben, könnte meine Verbindung α-Methylglucosid geben. Durch meinen Abgang aus dem Institute bin ich an der Vollendung solcher Versuche verhindert; sie werden von anderer Seite aber weitergeführt, obzwar positive Resultate zweifelhaft sind. Denn die Enzyme, welche voraussichtlich zur Hydrolyse von α-Methylmaltosid geeignet sein werden, hydrolysieren auch α-Methylglucosid leicht.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Heptacetylchlormaltose.

45 *g* Maltose wurden in einem Bombenrohre mit 370 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und dieses in einer Kälte-

mischung (bereitet aus Eis und Kochsalz, von —21 bis 22° C.) mit getrocknetem Salzsäuregase gesättigt. Sodann wurde die Bombe zugeschmolzen und unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 4 Stunden war die ganze Maltose in Lösung gegangen.

Nach dem Kühlen des Bombenrohrs wurde dasselbe geöffnet, durch einen trockenen Luftstrom das Salzsäuregas vertrieben und im Vacuum die Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids abdestilliert. Zurück blieb eine braune sirupöse Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasig erstarrte. Diese löste sich in absolutem Äther am Rückflusskühler sehr leicht auf und wurde dann heiß mit Ligroin (Siedepunkt 60 bis 70°) versetzt, wobei ein weißer amorpher Niederschlag ausfiel, welcher sich nach einiger Zeit zu einer klebrigen Masse absetzte. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag wieder in Äther gelöst, wieder mit Ligroin gefällt und derselbe Vorgang achtmal wiederholt. Die so erhaltene amorphe, zähe, weiße Masse (deren Schmelzpunkt sehr ungenau zwischen 60 und 80° liegt), wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und analysiert.

Besondere Schwierigkeiten machte anfänglich das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz; sie war im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht zu erreichen, gelang aber in wenig Stunden bei einer Temperatur von 55°.

Die chlorhältige Substanz entsprach in ihrer Zusammensetzung einem Gemische von Octacetylmaltose und Heptacetylchlormaltose. Durch nochmalig oft wiederholtes Umfällen aus der ätherischen Lösung durch Ligroin wurde der Chlorgehalt noch mehr vermindert, und ganz dieselben analytischen Beobachtungen wurden gemacht, als eine Bombe zwei Wochen zugeschmolzen blieb, sonst aber gleich verfahren wurde. Bei dem letzten Versuche hatten aber die abgegossenen Gemische von Äther und Ligroin nach etwa einer Woche reichliche Mengen von schön ausgebildeten Krystallen abgeschieden, die bei neuerlichen Darstellungen beim Einimpfen sofort Krystallisation anregten.

Diese waren stark chlorhältig und zeigten den Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Um den Körper umzukrystallisieren, wurde er in Äther gelöst, mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, diese wieder mit ein paar Tropfen Äther gelöst, mit den ursprünglichen Krystallen geimpft und mehrere Tage im Kühlen stehen gelassen. Allmählich setzten sich an den Wänden des Kolbens schöne große harte Krystalle an, und in Lösung bleibt nur sehr wenig.

Es gelingt auch, den Körper aus Äther allein wieder krystallisiert zu erhalten, wenn die heiß bereitete Lösung dann im Vacuum über Schwefelsäure langsam verdampft. Wird der Äther jedoch frei verdunsten gelassen, so fällt der Körper immer amorph aus. Der anfängliche Schmelzpunkt erhöhte sich in beiden Fällen auf 118 bis 120° und blieb dann constant. Die Elementaranalyse wurde nach Lippmann-Fleißner mit vorgelegtem Bleihyperoxyd ausgeführt und ergab stimmende Zahlen für Monochlorheptacetylmaltose.

I. 0·2092 *g* Substanz gaben 0·0970 *g* H_2O und 0·3573 *g* CO_2.
II. 0·1336 *g* Substanz gaben 0·0787 *g* H_2O und 0·2312 *g* CO_2.
III. 0·2356 *g* Substanz gaben 0·0487 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7Cl$	Gefunden		
		I	II	III
C	47·63	47·32	47·19	—
H	5·39	5·15	6·02	—
Cl	5·42	—	—	5·06

Chloracetylmalzzucker bildet große, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare rhombische Blättchen.

Er dreht polarisiertes Licht nach links.

1·0594 *g* Substanz wurden in 35·9152 *g* trockenem Chloroform gelöst. Bei $t = 20°$, $d = 1·467$ und $l = 10$ *cm* war $\alpha = -6·716°$, somit:

$$[\alpha]_D = -\mathbf{159°} \text{ links.}$$

Eine Änderung des Ablenkungswinkels wurde auch nach längerer Zeit nicht beobachtet.

Bei neuerlichen Darstellungen wurde versucht Krystallisation durch Impfen zu erzielen, die fractionelle Fällung mit Ligroin aber zu unterlassen, doch ohne Erfolg.

Die Ausbeute an der Heptacetylchlormaltose war aus 20 *g* Maltose 10 bis 12 *g*.

Methylacetylmaltosid.

Hiebei verfuhr ich im wesentlichen nach den Angaben von Königs.[1] 5 *g* krystallisierter Acetochlormalzzucker wurden in der erforderlichen Menge Methylalkohol, d. i. 50 cm^3 kalt gelöst und mit 5 *g* frischbereitetem Ag_2CO_3 bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Am Anfange der Einwirkung entwich Kohlensäure, als die Entwicklung derselben etwas nachgelassen hatte, wurde die Stöpselflasche in eine Schüttelmaschine eingespannt und das Schütteln unter zeitweiligem Lüften des Stöpsels so lange fortgesetzt, bis in einer herausgenommenen abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachweisbar war, was nach circa vierstündigem Schütteln eingetreten war.

Nun wurde vom gebildeten Chlorsilber und überschüssigen Silbercarbonat abfiltriert, das Filtrat, welches röthlich gefärbt war, mit Thierkohle gekocht und dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure der Methylalkohol verdunsten gelassen, wonach Krystallisation erfolgte.

Das zurückgebliebene Silbercarbonat wurde dann noch am Rückflusskühler mit Methylalkohol ausgekocht, filtriert und ebenfalls im Vacuumexsiccator stehen gelassen. Aus dem Theil schieden sich am meisten und am schönsten Krystalle aus.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus möglichst wenig Methylalkohol erhielt man ein reines Product, welches scharf ohne vorheriges Sintern zwischen 125 und 127° schmilzt.

Durch längeres Erhitzen im Trockenschrank auf 100° sank der Schmelzpunkt auf 121 bis 125° und wurde unscharf.

Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop die Form von feinen länglichen Blättchen.

[1] Berl. Ber. 34, S. 966 (1901).

Die Ausbeute an dieser Substanz, welche sich als Chlor und aschenfrei erwies, betrug 2·3 *g* aus 5 *g* Acetochlormaltose.

Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, und zu den Verbrennungen Substanz von verschiedenen Darstellungen genommen.

I. 0·2560 *g* Substanz gaben im Bajonnettrohr 0·1431 *g* H_2O und 0·4720 *g* CO_2.

II. 0·1818 *g* Substanz, nach Lippmann-Fleißner, gaben 0·1004 *g* H_2O und 0·3297 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7.OCH_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	49·84	50·29	49·46
H	5·90	6·23	5·53

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab:

0·2784 *g* Substanz gaben 0·0916 *g* Silberjodid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7.OCH_3$	Gefunden
OCH_3	4·75	4·38

Acetonitromaltose.

Zum Zwecke der Verdrängung des Chlors in der Acetochlormaltose durch den Salpetersäurerest [$O.NO_2$] wurde 1 *g* derselben in 5 cm^3 trockenem Chloroform gelöst nach der Vorschrift von Königs behandelt. Die erwartete Acetonitromaltose wurde aber nicht aufgefunden und nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Äthylacetylmaltosid.

In analoger Weise wie früher beim Methylacetylmaltosid wurden hier 5 *g* Acetochlormalzzucker in der eben erforderlichen Menge absolutem Äthylalkohol kalt gelöst (75 cm^3), mit Silbercarbonat entchlort und im wesentlichen wie schon beschrieben verfahren.

Beim Verdunsten der alkoholischen Filtrate im Vacuumexsiccator erfolgte Krystallisation.

Die Krystalle, welche in Alkohol, Äther, Ligroin löslich sind, wurden durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Aus Äther fiel der Körper amorph aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 121 bis 123°, bei 118° beginnt die Substanz aber schon zu sintern.

Die Krystallform ist ganz ähnlich der des Methylacetylkörpers, nämlich längliche flache Blättchen, jedoch nicht so gut ausgebildet wie bei demselben. Nur einmal wurden aus einer Mutterlauge schöne Drüsen, welche sich aus feinen, langen, flachen Nadeln zusammensetzten, erhalten.

Die Ausbeute betrug 2·1 *g* aus 5 *g* Acetochlormalzzucker.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zur Verbrennung und Äthoxylbestimmung Körper verschiedener Darstellungen genommen.

I. 0·1339 *g* Substanz gaben 0·0783 *g* H_2O und 0·2451 *g* CO_2.
II. 0·0947 *g* Substanz gaben 0·0530 *g* H_2O und 0·1753 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7.OC_2H_5$	Gefunden I	Gefunden II
C	50·60	49·92	50·48
H	6·99	6·49	6·22

Die Äthoxylbestimmung, welche nach Zeisel ausgeführt wurde, ergab bei 0·4000 *g* angewandter Substanz 0·1084 *g* Silberjodid, somit:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OC_2H_5	6·77	5·19

Über Arecolin und Arecaïdin

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. October 1901.)

Vor kurzem[1] habe ich die Gründe dargelegt, welche gegen die von Jahns[2] für das Arecaïdin und dessen Methyläther, das Arecolin, aufgestellten Formeln:

CH_2
CH — CH—COOH
CH — CH_2
N
CH_3
Arecaïdin

CH_2
CH — CH—$COOCH_3$
CH — CH_2
N
CH_3
Arecolin

sprechen, und Versuche in Aussicht gestellt, welche zwischen den für diese beiden Alkaloide nunmehr ausschließlich in Frage kommenden Lagen der Doppelbindung:

CHCOOH
N
CH_3
I

und

C—COOH
N
CH_3
II

eine Entscheidung bringen sollten[3].

Die vorliegende Notiz berichtet über die in dieser Richtung gewonnenen Resultate.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 21, 940 (1900).

[2] Arch. für Pharm., 229, 683 (1891).

[3] Durch ein Versehen sind in meiner citierten Abhandlung bei den Formelbildern auf S. 940 und 941 die Carboxylgruppen in die α-Stellung, statt in die β-Stellung eingezeichnet.

Wie ein Blick auf die Formel I lehrt, enthält dieses Schema ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; gelingt es, ein optisch actives Arecaïdin oder Arecolin darzustellen, so ist die Formel I bewiesen.

Es gelang mir nun nicht, aus dem synthetischen, natürlich inactiven Arecaïdin mittels Weinsäure, oder aus bromwasserstoffsaurem Arecolin durch Umsetzung mit Dextrobromkampfersulfonsaurem Silber gut krystallisierbare Salze zu erhalten; aber auch das natürliche, von Merck in behutsamster Weise aus den Betelnüssen gewonnene Arecolin ist, nach freundlicher Privatmittheilung der genannten Firma, optisch inactiv, und ich kann diesen Befund für das Bromhydrat des natürlichen Arecaïdinesters bestätigen.

Dass ein natürliches Alkaloid mit asymmetrischem Kohlenstoffatom die Polarisationsebene nicht dreht, ist bis jetzt nur in einem einzigen Falle,[1] beim Berberin[2] beobachtet worden, für welches Perkin die Formel:

CH_2 — O
C
CH_3 O—C CH
O
C C C CH
C
CH_3OC C C
C C N CH_2
H
CH CH CH_2

ausführlich begründet hat.

Aber auch diese einzige Ausnahme ist nach den jüngsten Arbeiten von Gadamer[3] verschwunden, da dieser Forscher

[1] Inactives Lupanin ist in den Mutterlaugen des Rechts-Lupanins aufgefunden worden (Soldaini, Gaz. Chim., 23, I, 145; 25, I, 365), aber als racemisierte Form desselben aufzufassen (E. Schmidt und Davis, Arch. Pharm., 235, 196 [1897]). Das Gleiche gilt von dem aus Hyoscyamin entstehenden Atropin (Will, B., 21, 1717, 2777 [1888]).

[2] Journ. chem. soc., 55, 63; 57, 991.

[3] Vortrag, gehalten auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1901. Ref. Ch. Ztg. (1901), Nr. 80, S. 863. — Arch. Pharm., 239, 653 [1901].

gezeigt hat, dass das bislang als tertiäre, krystallwasserhaltige Base aufgefasste Berberin eine starke quaternäre Base ist, deren Sulfat nur durch Baryumhydrat, und deren salzsaures Salz nur durch Silberoxyd zerlegt werden kann. Die dementsprechend modificierte Formel für dieses Alkaloid:

```
                          CH2 —— O
                           |     C
              CH3          |   //  \
               O           O—C       CH
               C      CH     |C      ||CH
             //  \   //  \\ //  \\   /
    CH3OC           C      C       C
         |          ||C    |N      |CH2
    HC   |          ||C    |       |
         \\      /   \\  //  \    /
            CH         CH     CH2
                        OH
```

enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Spricht somit die optische Inactivität des Arecaïdins (Arecolins) gegen die Formel I, so ist in dem Verhalten der Areca-Alkaloide gegen Alkali ein Beweis für die Formel II zu sehen.

Bekanntlich wandelt unter dem Einflusse starker wässeriger oder alkoholischer Lauge die Doppelbindung $\beta\gamma$-ungesättigter Carbonsäuren in der Richtung gegen das Carboxyl, unter Bildung der isomeren $\alpha\beta$-ungesättigten Säure.

Diese Reaction, welche zuerst von Baeyer[1] und Fittig[2] und deren Schülern an einem reichhaltigen Materiale constatiert wurde, hat schon vielfach zu Constitutionsbestimmungen Verwendung gefunden, so von Aschan[3] bei der Δ^2- und der Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure und neuerdings wieder von Buchner[4] und Einhorn-Willstätter[5] bei den Cycloheptatriëncarbonsäuren und der Suberencarbonsäure.

---

[1] Baeyer, Ann., 251, 268 (1889); Rupe, Ann., 256, 22 (1889); Ruhemann und Dufton, Soc., 57, 373 (1890); 59, 750 (1891).

[2] B., 24, 82 (1891); B., 26, 40, 2079 (1893); Ann., 283, 47, 269 (1894); 299, 10 (1898).

[3] B., 24, 2617 (1891); Ann., 271, 231 (1892).

[4] B., 31, 2242 (1898); Einhorn und Willstätter, B., 27, 2827 (1894); Buchner und Lingg, B., 31, 2249 (1898).

[5] Ann., 280, 111 (1894).

Wir sind danach zu dem Schlusse berechtigt, dass eine Säure mit einer Doppelbindung, welche durch Kochen mit Lauge nicht isomerisiert wird, als αβ-ungesättigt anzusprechen sei.

Die entsprechenden Versuche mit Arecaïdin und Arecolin ergaben nun vollständige Unveränderlichkeit dieser Alkaloide bei der Behandlung mit Alkalien.

5 *g* Arecaïdin wurden 8 Stunden lang am Rückflusskühler mit 20procentiger wässeriger Kalilauge gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit vorübergehend schwach grünlich. Die mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisierte Flüssigkeit wurde zur Trockne gedampft und wiederholt mit 90procentigem Alkohol extrahiert. Das von Kaliumsulfat durch Umkrystallisieren völlig befreite Product wurde in concentrierter Salzsäure gelöst und in vier Fractionen mit Platinchloridlösung gefällt. Jede einzelne dieser Fractionen zersetzte sich im Capillarröhrchen bei 211 bis 212° und blieb dieser Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren der Proben aus concentrierter Salzsäure constant. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte — auch nach dem Vermischen mit jenen — genuines Arecaïdinplatinchlorid.

Von Fraction I und IV wurden Platinbestimmungen vorgenommen.

I. 0·521 *g* gaben 0·1469 *g* Pt.
IV. 0·286 *g* gaben 0·0806 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
	I	IV	
Pt	28·2	28·2	28·1

In gleicher Weise wurden 4 *g* Arecolin mit alkoholischer Lauge 6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Der mit Salzsäure neutralisierten Lösung wurde nach dem Eindampfen mit starkem Alkohol das durch Verseifung entstandene Arecaïdin entzogen, der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand mit concentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich noch etwas Chlorkalium abschied, und das Filtrat mit Goldchlorid gefällt. Die citronengelbe voluminöse Fällung wurde aus warmer Salzsäure umkrystallisiert und schmolz dann — gerade so wie

von Jahns für das Arecaïdingoldchlorid angegeben wurde — bei 197 bis 198°.

Schließlich sei noch erwähnt, dass das Verhalten des Arecolins gegen den Luftsauerstoff und in der Wärme für die Formel eines Δ^1-Tetrahydro-*n*-Methylnicotinsäureesters spricht, denn dasselbe wird beim Stehen an der Luft nicht verändert, lässt sich einige Zeit ohne zu verharzen auf dem Wasserbade erwärmen und ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, in kleiner Menge direct destillierbar. Ester von ungesättigten Säuren dagegen, welche eine Δ^2-Bindung besitzen, werden bekanntlich schon durch den Luftsauerstoff oxydiert oder verharzen äußerst schnell, so der $\Delta^{2 \cdot 5}$ Dihydroterephtalsäuremethylester,[1] der $\Delta^{1 \cdot 5}$-Dihydroterephtalsäureester[2] und der Δ^2-Tetrahydrobenzoesäuremethylester.[3]

Wir sind sonach berechtigt, für das Arecaïdin und seinen Methylester die Formeln:

```
          CH                              CH
  CH2  /  ⫽  \ C—COOH             CH2  /  ⫽  \ C—COOH
     |        |            und        |        |
  CH2  \     / CH2                CH2  \     / CH2
          N                               N
         CH3                             CH3
      Arecaïdin                       Arecolin
```

als den wahren Ausdruck ihrer Constitution anzunehmen.

---

[1] v. Baeyer, Ann., 251, 267 (1889).

[2] Herb, Ann., 258, 18 (1890).

[3] Aschan, B., 24, 1865 (1891); Ann., 271, 244 (1892).

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. X. HEFT.

JAHRGANG 1901. — DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1901.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 10. Heftes December 1901 des CX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XXV. Sitzung vom 5. December 1901: Übersicht 1069

Klimont J., Über die Zusammensetzung von Oleum cacao . . . 1071

Herzig J. und *Wenzel F.*, Über Carbonsäureester der Phloroglucine. (II. Abhandlung) 1080

XXVI. Sitzung vom 12. December 1901: Übersicht 1118

XXVII. Sitzung vom 19. December 1901: Übersicht 1120

Lieben A., Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole . . . 1122

Emich F., Notizen über die Lackmusseide 1138

Kudernatsch R., Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten . . 1143

Fränkel S. und *Kelly A.*, Beiträge zur Constitution des Chitins . . 1147

Hemmelmayr F. v., Über das Ononin. (I. Mittheilung) 1157

Hirschel W., Über die Alkylierung des Pyrogallols und einige Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers 1189

Herzig J. und *Pollak J.*, Über Brasilin und Hämatoxylin. (VII. Mittheilung) 1207

Billitzer J., Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Mittheilung: Kathodische Depolarisation. (Mit 4 Textfiguren) 1222

Preis des ganzen Heftes: 2 K 40 h = 2 Mk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CX. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1901.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. II.a, Heft V und VI (Mai und Juni 1901). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXII, Heft IX (November 1901).

Der Vorsitzende, Herr Prof. E. Sueß, macht Mittheilung von dem Verluste, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 22. November l. J. erfolgte Ableben des ausländischen correspondierenden Mitgliedes der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe, Herrn Dr. Alexander Kowalewski in St. Petersburg, sowie durch das am 30. November l. J. erfolgte Hinscheiden des ausländischen Ehrenmitgliedes der philosophisch-historischen Classe, Herrn Prof. Dr. Friedrich Albrecht Weber in Berlin, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das ausländische Ehrenmitglied, Herr Geheimrath Prof. Albert v. Koelliker in Würzburg, übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Über einen noch unbekannten Nervenzellenkern im Rückenmark der Vögel«.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »Chemische und spectralanalytische Untersuchungen über den gelben Farbstoff des Endosperms der Cerealienfrüchte«, von Herrn Dr. Ernst Kramer in Laibach.

II. »Über l-grediente Verwandtschaften im R_r, auf M_{r-1} und auf Curven«, von Herrn S. Kantor.

Herr Eugen Freund in Wien übersendet ein Manuscript, betitelt: »Einer hochlöblichen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften gewidmete Denkschrift über das natürliche Flugprincip«.

Herr Dr. Ferdinand Kornfeld in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Verhütung der Schwindsucht«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein erstattete einen vorläufigen Bericht über die Ergebnisse der südbrasilianischen Expedition.

Herr J. Klimont in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Über die Zusammensetzung von Oleum cacao«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung des Herrn Prof. G. Jäger vor: »Die Energie der fortschreitenden Bewegung der Flüssigkeitsmolekeln«.

Der Präsident, Herr Prof. E. Sueß, überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. J. Cvijić in Belgrad mit dem Titel: »Die tektonischen Vorgänge in der Rhodopemasse«.

Über die Zusammensetzung von Oleum cacao[1]

von

J. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. December 1901.)

Das in der Cacaobohne enthaltene Fett war bereits öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen, zunächst im Jahre 1837 durch Boussingault,[2] welcher darin das Vorhandensein von Stearinsäure und Ölsäure feststellte. Späterhin durch Stenhouse,[3] der die Existenz der Stearinsäure bestätigte, jedoch neben der Ölsäure auch Margarinsäure vermuthete; schließlich durch Specht und Gössmann,[4] welche durch fractionierte Fällung mit Magnesiumacetat aus der alkoholischen Lösung der Fettsäuren des Cacaoöles Stearinsäure und Palmitinsäure, desgleichen nach der Überführung des öligen Rückstandes in Bleioleat aus letzterem Ölsäure isolierten. Der Untersuchungsgang bei allen diesen Arbeiten besaß indessen das gemeinsam, dass die Fette verseift und lediglich die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren untersucht wurden. Aus der Anwesenheit der genannten Säuren im Fettsäuregemische schlossen die Experimentatoren auf die Präexistenz von »Stearin«, »Palmitin« und »Elaïn«.

Allein Traub[5] fand bereits in dem niedrigen Schmelzpunkte des Cacaofettes, welcher höchstens 34·5° C. beträgt,

---

[1] Vergl. die vorläufige Mittheilung in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft«, 34, 2636 (1901).

[2] Berzel. Jahresber., 1837, 276.

[3] Lieb. Annal., 36, 56.

[4] Lieb. Annal., 90, 126.

[5] Jahresber., 1883, S. 1422.

einen Widerspruch zu dem Vorhandensein so hoch schmelzender Substanzen, wie Stearin und Palmitin, insbesondere, da die harte Consistenz der Cacaobutter ein überreichliches Vorhandensein von Ölsäureglycerid, das den Schmelzpunkt der hochschmelzenden Stearin- und Palmitinsäureglyceride so tief hätte herabdrücken können, ausschließt. Traub nahm daher nochmals eine Untersuchung des aus dem verseiften Fette abgeschiedenen Fettsäuregemisches vor, bestätigte die Existenz von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure und fand als neuen Bestandtheil Laurinsäure und Arachinsäure. Den niedrigen Schmelzpunkt des Fettes im Vereine mit der festen Consistenz glaubte er durch die eigenthümlichen Mischungsverhältnisse dieser Fettsäuren, ähnlich wie bei manchen Metallegierungen erklären zu können.

Indessen kann man sich durch einfache Versuche überzeugen, dass beim Verschmelzen verschiedener Fette und Fettsäuren keineswegs, wie dies bei Metallen vorzukommen pflegt, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bis zu einer unterhalb des Schmelzpunktes der Componenten liegenden Temperatur stattfindet. Ja, es kann nicht einmal ein arithmetisches Mittel der Schmelzpunkttemperaturen mehrerer Componenten erzielt werden. Vielmehr wird das Vorhandensein höher schmelzender Componenten stets dadurch angezeigt, dass der Schmelzpunkt des Gemisches über das arithmetische Mittel hinausgeht. Es mussten daher Zweifel darüber entstehen, ob das Cacaoöl wirklich nichts anderes als ein Gemisch von Arachin-, Stearin-, Palmitin-, Laurin- und Ölsäureglycerid vorstelle, umsomehr, als auch die sonstigen Eigenschaften dieses Fettes, wie die relativ schwierigere Verseifbarkeit und die große Haltbarkeit, für eine anders geartete Zusammensetzung sprachen.

In der That lehrt ein Versuch, dass man im Cacaoöl keineswegs ein beispielsweise mit Talg ähnlich zusammengesetztes Fett vor sich habe. Aceton eignet sich vorzüglich zur Trennung der festen Fettsäureverbindungen von denjenigen der flüssigen Ölsäure aus Gemischen; denn es hält auch in der Kälte Ölsäureglycerid ziemlich leicht gelöst, während die Glyceride der festen Fettsäuren in der Wärme leicht, in der Kälte schwieriger löslich sind. Versetzt man daher in einem

Reagenzrohre erwärmten Talg mit soviel Aceton, dass die warme Lösung klar bleibt, und kühlt sodann rasch ab, so fällt Stearin- und Palmitinsäureglycerid fast momentan heraus. Nicht das gleiche Ergebnis liefert derselbe Versuch mit Cacaofett. Die Lösung bleibt noch lange nach der Abkühlung klar, erst nach einiger Zeit erscheinen Krystallsplitterchen, die sich aber nicht besonders stark vermehren, und erst nach der Verflüchtigung eines Theiles des Lösungsmittels bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine weiche Krystallschichte, welche anders geartet ist als krystallisiertes Tristearin und Tripalmitin.

Diese Ergebnisse veranlassten mich, nochmals eine ausführliche Untersuchung des Cacaofettes vorzunehmen, welche ich jedoch nicht über die Zusammensetzung der Fettsäuren, sondern womöglich über deren Glyceride selbst auf dem Wege der fractionierten Krystallisation vornehmen wollte.

Die Wahl des Lösungsmittels für die Untersuchung von Fettsäureglyceriden ist nicht gleichgiltig, da hievon die Möglichkeit einer raschen und reinlichen fractionierten Krystallisation wesentlich abhängt. Soweit mir bekannt, wurde zu diesem Zwecke meist ein Gemisch von Alkohol und Äther verwendet, welches den Nachtheil besitzt, dass durch die Verdunstung des Äthers die Lösungscapacität des Mittels und in den einzelnen Schichten ungleichmäßig geändert wird, so dass an der Oberfläche der Flüssigkeit schon leichter lösliche Antheile herausfallen, während im Inneren erst schwerer lösliche Antheile zur Krystallisation gelangen.

Aus diesen und den bereits früher angeführten Gründen wählte ich Aceton als Lösungsmittel, das als chemisches Individuum jene Nachtheile nicht in gleichem Maße besitzt. Als Ausgangsmaterial wurde ein Cacaofett in Verwendung genommen, das bei der Untersuchung folgende Constanten zeigte:

Dichte (50° C.)	0·892
Schmelzpunkt (im Capillarröhrchen)	34·5° C.
Jodzahl	34·4
Verseifungszahl	194·4
Säurezahl	0·5

Es besaß normalen Cacaogeruch und Geschmack.

Circa 20 *g* dieses Fettes wurden geschmolzen und in der dreißigfachen Menge Aceton gelöst, hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nachdem die ersten Antheile des Lösungsmittels sich verflüchtigt hatten, wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt, durch Abpressen vom Lösungsmittel befreit und für sich in der gleichen Weise mit Aceton behandelt. Die Krystalle waren ziemlich hart und zeigten ursprünglich einen Schmelzpunkt von 56° C., sowie eine Jodzahl von 12·3. Nach weiterem Umkrystallisieren gelang es, ein Product von der Jodzahl 0, der Verseifungszahl 198·5 und dem Schmelzpunkte 64° C. zu erreichen. Nach wiederholter Krystallisation stieg schließlich der Schmelzpunkt auf 70° C.

Eine Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab die Constanten:

	Gefunden	Berechnet für Tristearin
Säurezahl	0·12	0
Verseifungszahl	186·4	188·7

Bei der Elementaranalyse:

0·2330 *g* Substanz 0·6515 *g* CO_2, 0·2710 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{57}H_{100}O_6$
C	76·24	76·86
H	12·91	12·36
O	10·86	10·78

Es lag somit Tristearin vor, welches Spuren freier Stearinsäure beigemengt enthielt. Arachinsäure direct nachzuweisen, gelang nicht, ebensowenig die Isolierung von Arachinsäureglycerid. Das erwähnte Product vom Schmelzpunkte 64° C. repräsentierte seiner Verseifungszahl 198·5 nach ein Gemenge von Tristearin und Tripalmitin, da die theoretischen Verseifungszahlen dieser beiden Verbindungen sich zu 188·7 und 208·4 berechnen.

Die von den ersten Krystallisationen befreite Flüssigkeit wurde abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen, die hierauf herausgefallene Krystallmasse abgesaugt und nochmals in Aceton gelöst. Nachdem die ersten Krystalle angeschlossen waren, wurde die Lösung von ihnen befreit, abermals krystallisieren gelassen und die neuerdings herausgefallenen Krystalle vom Lösungsmittel durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit und im Exsiccator getrocknet.

Die in schönen weißen Drusen krystallisierende Substanz besaß einen Schmelzpunkt von 31·4° C. Da sich nach nochmaligem, unter den geeigneten Vorsichtsmaßregeln vorgenommenen Umkrystallisieren der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich änderte (31·3° C.), wurde die Substanz einer Analyse unterworfen.

	I.	II.
Schmelzpunkt	31·4° C.	31·3° C.
Jodzahl	29·0	28·9
Verseifungszahl	198·9	197·3

Ein Theil der Krystallmasse wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren nach den üblichen Verfahren abgeschieden; sie zeigten einen Schmelzpunkt von ungefähr 54·5° C. und eine Jodzahl von 31·6; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolzen sie zwischen 66 bis 67° C.; die Jodzahl war auf 4·2 gesunken. Eine dritte Krystallisation steigerte den Schmelzpunkt auf 68·6° C., die Jodzahl betrug 0. Die Fettsäuren bestanden also offenbar ursprünglich aus Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, nach der zweiten Krystallisation vorwiegend Stearinsäure, Palmitinsäure und schließlich aus ziemlich reiner Stearinsäure.

Die Stabilität der Jodzahl des Glycerides bewies, dass hier ein gemischtes Glycerid vorliege, für welches die Constanten folgender Verbindungen eventuell in Betracht kamen:

	Verseifungszahl	Jodzahl
Dipalmitinölsäureglycerid	202·0	30·4
Palmitin-Stearin-Ölsäureglycerid	195·4	29·4
Distearin-Ölsäureglycerid	189·4	28·5

Die gefundenen Zahlen kommen somit einem Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerid am nächsten. Wenn sie mit den für diese Verbindung berechneten Zahlen nicht genauer übereinstimmen, so ist dies wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass das Cacaofett, wie späterhin gezeigt werden wird, außer diesem noch ein anderes gemischtes Glycerid enthält, dessen Eigenschaften die Verseifungszahl sehr wohl zu erhöhen imstande sind.

Bedenkt man übrigens, wie schwierig sich bei dieser Art von Trennung die Reinigung der Krystallfractionen ausführen lässt, da immer wieder leichter lösliche Substanzen mit den schwerer löslichen herausfallen, so wird man die Übereinstimmung der ermittelten mit den berechneten Zahlen genügend finden. Trotzdem war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass hier ein Dipalmitinölsäureglycerid vorliege, welchem noch Tristearin beigemengt war, das sich lediglich durch Krystallisation nicht beseitigen ließ. (Die Beimengung von Tripalmitin war unwahrscheinlich, da dessen hohe Verseifungszahl — 208·4 — die Verseifungszahl des Dipalmitins noch erhöht hätte.) Wenngleich diese Beimengung quantitativ nicht bedeutend sein konnte, da sie sonst die Jodzahl energischer herabgedrückt hätte, so musste dennoch nach weiteren überzeugenden Merkmalen gesucht werden.

Die Elementaranalyse konnte in diesem Falle keinen genauen Aufschluss verschaffen, da die procentische Zusammensetzung nur ungenügenden Raum für die unvermeidlichen Analysendifferenzen lässt. Sie verlief folgendermaßen:

0·1840 *g* Substanz gaben 0·5150 *g* CO_2 und 0·1955 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{53}H_{100}O_6$ Palmitin-Palmitin-Ölsäure-Gl.	$C_{55}H_{104}O_6$ Palmitin-Stearin-Öl-säure-Gl.
C	76·32	76·44	76·74
H	11·80	12·02	12·12
O	11·88	11·54	11·16

Für das Vorhandensein eines Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerids sprach indessen das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren dieser Verbindung, welches zu 202·3 gefunden wurde:

0·3590 *g* Substanz erforderten 3·4 cm^3 KOH vom Titer: 1 cm^3 KOH = 0·021378 *g* KOH.

Nach der Theorie beträgt das mittlere Moleculargewicht für äquimoleculare Mengen

von Stearinsäure-Palmitinsäure-Ölsäure..............204·6
für Palmitinsäure-Palmitinsäure-Ölsäure..............211·8.

Die ermittelte Zahl von 202·3 entschied somit abermals für ein Stearinsäure-Palmitinsäure-Ölsäureglycerid.

$$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{35}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2. \end{cases}$$

Die nach dem Ausscheiden der zweiten Gesammtkrystallfraction zurückgebliebene Mutterlauge hinterließ nach vollständiger Verdunstung eine weiche Krystallmasse. Einzelne Krystalle verflüssigten sich bereits bei Handwärme. Nach dem Schmelzen auf dem Wasserbade stellten sie eine weiße porzellanartige Masse dar, welche einer zweimaligen fractionierten Krystallisation unterworfen wurde, wobei sich der ursprünglich beobachtete Schmelzpunkt von 27° C. auf 25° C. erniedrigte.

Eine Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab:

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt.........	27° C.	25° C.	25° C.
Verseifungszahl.......	210·5	212·2	212·4
Jodzahl..............	31·7	32·1	32·6

Die Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Fettsäuren abgeschieden. Schmelztemperatur der Gesammtfettsäuren circa 41° C.

Die Fettsäuren wurden mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und schließlich Krystalle vom Schmelzpunkte 61·5° C.

erhalten, wodurch die Anwesenheit von Palmitinsäure festgestellt werden konnte.

Die an der ursprünglichen exsiccatortrockenen Substanz vorgenommene Elementaranalyse ließ auf die Formel $C_{51}H_{96}O_6$ schließen.

0·1935 *g* Substanz gaben 0·5390 *g* CO_2 und 0·2090 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{51}H_{96}O_6$	Berechnet für $C_{49}H_{92}O_6$
C........	76·04	76·12	75·77
H	12·01	11·94	11·85
O	11·95	11·94	12·38

Der Formel $C_{51}H_{96}O_6$ würde Myristinsäure-Palmitinsäure-Ölsäureglycerid, derjenigen von $C_{49}H_{92}O_6$ sowohl ein Laurin-Palmitin-Ölsäureglycerid, als auch ein Dimyristin-Ölsäureglycerid entsprechen. Für diese Verbindungen sieht die Theorie folgende Constanten voraus:

	Verseifungszahl	Jodzahl
Myristin-Palmitin-Ölsäureglycerid	209·0	31·4
Laurin-Palmitin-Ölsäureglycerid / Dimyristin-Ölsäureglycerid	216·0	32·6

Die Anwesenheit von größeren Mengen Palmitinsäure in den Fettsäuren wurde, wie bereits erwähnt, durch den Schmelzpunkt dargethan. Vergleicht man die gefundenen Constanten mit den berechneten, so wird man im Vereine mit dieser Thatsache mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Myristin-Palmitin-Ölsäureglycerid schließen müssen, wodurch freilich die Anwesenheit eines Glycerides von noch niedrigeren molecularen Fettsäuren umsoweniger ausgeschlossen ist, als die der Theorie gegenüber erhöhte Verseifungszahl sie andeutet. Bei der Schwierigkeit, mit welcher im vorliegenden Falle die Reinigungsoperationen verbunden sind, habe ich diesbezüglich noch keine sichere Entscheidung herbeiführen können, doch hoffe ich, diese Arbeit gelegentlich wieder aufnehmen zu können.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern den unzweifelhaften Beweis, dass das Oleum cacao in Abweichung von der bisherigen Ansicht kein Gemenge von Tristearin, Tripalmitin und

Trioleïn ist, dass es vielmehr Tristearin und Tripalmitin nur accessorisch, dem Wesen nach jedoch ein gemischtes Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerid nebst anderen gemischten Glyceriden niedrigerer molecularer Fettsäuren mit Ölsäure verbunden enthält. Diese Erkenntnis schließt sich denjenigen von Blith und Robertson,[1] Bell,[2] Heise,[3] Henriques und Kühne[4] und neuerdings von Holde und Stange[5] an, nach welchen in der Natur die gemischten Glyceride häufiger, als man früher annahm, vorkommen. Ich habe noch in einem zweiten festen Pflanzenfette die Anwesenheit gemischter Glyceride constatiert und hoffe, die Ergebnisse dieser Forschung baldigst mittheilen zu können.

Ich möchte schließlich noch erwähnen, dass ich mit Herrn Dr. Holde das Arbeitsgebiet derart getheilt habe, dass, während er die Untersuchung flüssiger Fette fortsetzt, ich diejenige fester Fette hinsichtlich gemischter Glyceride übernommen habe.

---

[1] Chem. Zeit., 1889, 128.

[2] Lewkowitsch, Anal. of fats etc., 1895, 489.

[3] Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, 1899, 45.

[4] Ibid.

[5] Ber. d. D. chem. Ges., 34, 2402 (1901).

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

(II. Abhandlung)

von

J. Herzig und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Vor einiger Zeit haben wir bereits[1] kurz angekündigt, dass die Einwirkung von Diazomethan auf die Phloroglucincarbonsäure mit gutem Erfolge in Anwendung kommen konnte, um die Reindarstellung der verschiedenen Ätherester zu bewerkstelligen. In der That lässt sich diese Reaction, über deren experimentelles Ergebnis Herr Tölk weiterhin berichten wird, so regulieren, dass man jedes Zwischenproduct beliebig erhalten kann, und die Einwirkung geht bei Anwendung eines genügenden Überschusses an Diazomethan bis zur Bildung des Methylesters des Phloroglucincarbonsäuretrimethyläthers.

Für die Darstellung der letzteren Verbindung ist, vom Ester des Dimethyläthers ausgehend, die Alkylierung mittels Kali und Jodmethyl viel bequemer, insofern als hier, wie beim Phloroglucin selbst, bei Anwesenheit zweier Methoxylgruppen die dritte Hydroxylgruppe derart fixiert erscheint, dass keine Bildung von sogenannten Pseudoäthern mehr stattfindet.

Wie übrigens aus dem experimentellen Theil ersehen werden kann, war Herr Tölk außerdem in der Lage, durch Condensation von Phloroglucintrimethyläther mit Chlorkohlensäuremethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid direct den Methylester des Ploroglucincarbonsäuretrimethyläthers darzustellen.

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

Neuerdings ist es uns übrigens gelungen, den Aldehyd des Phloroglucintrimethyläthers darzustellen, welcher sich sehr leicht in die entsprechende Säure umwandeln lässt.

Die Reaction des Diazomethans auf die Carbonsäuren der homologen Phloroglucine geht ebenfalls ganz leicht vor sich, nur konnte Herr Graetz bei der Methyl-, respective Dimethylphloroglucincarbonsäure nicht weiter als zur Bildung des Esters der Monomethyläthercarbonsäuren gelangen.

Die Bildung der alkylierten Phloroglucincarbonsäureester ist damit erledigt, insofern als wir für jede Verbindung eine gute, glatt verlaufende Reaction namhaft gemacht haben. Wir können weiterhin noch hinzufügen, dass man, wie noch erörtert werden soll, je nach der Art der Verseifung es in der Hand hat, von den alkylierten Estern entweder zu den alkylierten Phloroglucinen oder zu den Carbonsäuren derselben zu kommen.

Von diesen Thatsachen abgesehen ergeben sich aber auch sehr bemerkenswerte theoretische Verhältnisse, welche nunmehr besprochen werden sollen.

Durch die Arbeiten von Konya[1] und Bosse[2] ist die Stellung der Methoxylgruppen im Mono- und Diäther des Methylphloroglucins und im Monoäther des Dimethylphloroglucins mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden, und es ergab sich das im Vorhinein plausible Resultat, dass im Monoäther die Methoxylgruppe in der Parastellung zum Methylreste sich befindet und dass die Diäther die Stellung Orthopara und nicht Diortho besitzen. Es entstand nun die Frage, wie sich die Lage gestalten würde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Carboxylgruppen oder mit anderen Worten, welche Gruppe ein größeres sterisches Hindernis bildet. Nun konnte Herr Graetz durch Verseifung des Esters der Dimethylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure einen Dimethylphloroglucinmonomethyläther erhalten, welcher mit dem direct aus Dimethylphloroglucin darstellbaren isomer ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

[2] Ebenda, XXI, 1021.

Nachdem für letzteren von Bosse[1] die Formel I erwiesen wurde, bleibt für den neuen isomeren Körper nur die Formel II übrig.

I.	II.
OH	OCH_3
CH_3, CH_3	CH_3, CH_3
OCH_3, OH	OH, OH

Bei der Methylierung der homologen Phloroglucincarbonsäuren tritt also die Methylgruppe in Parastellung zur Carboxylgruppe und man kann also ganz allgemein bei der Zersetzung dieser alkylierten Derivate Äther erhalten, die durch directe Alkylierung der homologen Phloroglucine mit Alkohol und Salzsäure nicht darstellbar sind.

Von diesen Behelfen konnten wir Gebrauch machen zur Darstellung einer Verbindung, welche Boehm[2] bei seinen ausgezeichneten Studien in der Filixsäuregruppe erhalten hatte. Es war dies ein Methylphloroglucinmonomethyläther, welcher mit dem von Weidel[3] direct aus Methylphloroglucin erhaltenen isomer war. Der Verbindung von Boehm musste daher die Formel II zukommen, da, wie bereits erwähnt, dem Äther von Weidel die Formel I zuerkannt werden muss.

I.	II.
OCH_3	OH
OH, OH	OH, OCH_3
CH_3	CH_3

Nun ist es anderseits dem Einen von uns gelungen, wie des Näheren beschrieben werden soll, durch Behandeln des Esters der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit Kali und Jodmethyl unter bestimmten Bedingungen zum nächsten Homologen aufzusteigen. Berücksichtigt man das oben Gesagte, so sieht man, dass letztere Verbindung den isomeren Äther von Boehm liefern müsste.

---

[1] L. c.

[2] Ann., 302, 187.

[3] Monatshefte für Chemie, XIX, 230.

```
      OH                OCH3               OCH3               OCH3
   H /  \ H          H /  \ H          H /  \ CH3         H /  \ CH3
    |    |     →      |    |     →      |    |      →      |    |
  OH \  / OH       OH \  / OH        OH \  / OH          OH \  / OH
    COOCH3           COOCH3            COOCH3               H
```

Diese Schlussfolge hat sich auch vollkommen bewährt, indem der auf diesem Wege dargestellte Äther alle Eigenschaften der von Boehm beschriebenen Verbindung gezeigt hat. Aus dieser Betrachtung lassen sich aber noch andere interessante Beziehungen ableiten, die wir in der Folge genauer studieren wollen. Während beim Phloroglucin selbst identische Verbindungen erhalten werden, ob man nun den Monoäther nach Kolbe-Schmidt in Carbonsäure umwandelt und diese alkyliert oder den Phloroglucincarbonsäureester mit Diazomethan methyliert, kann dies bei den homologen Phloroglucinen nicht mehr der Fall sein. Vielmehr müssten bei denselben die Ätherester isomer sein, wenn die bisher beobachteten Gesetzmäßigkeiten in allen Fällen statthaben.

Bei Gelegenheit des Studiums des Verhaltens des Phloroglucinmonomethyläthermethylesters gegen Kali und Jodmethyl ist es weiterhin gelungen, einen zweiten von Boehm[1] erhaltenen und glänzend charakterisierten Körper künstlich zu erhalten, die Filicinsäure. Der Weg zu dieser Verbindung ist aber vorläufig noch nicht genügend klar und übersichtlich, als dass man von einer glatten Synthese dieses Dimethyldioxycyclohexadienons sprechen könnte.

Immerhin ersieht man aber aus dem bereits Erwähnten, dass durch die Behandlung dieser Ätherester nach Herzig und Zeisel eine neue Möglichkeit zur Darstellung bestimmter Homologen des Phloroglucins eröffnet ist. Das Studium dieser Einwirkung verspricht auch einige Aufklärung in Bezug auf den Chemismus dieser Reaction. So kann man z. B., wenn alle bisherigen theoretischen Betrachtungen zutreffend sind, bei der Behandlung des Ätheresters von der Configuration

---

[1] Ann., 307, 249.

$$
\begin{array}{ccc}
 & OCH_3 & \\
CH_3 & & CH_3 \\
OH & & OH \\
 & COOCH_3 &
\end{array}
$$

nur die Bildung eines Derivates des noch unbekannten Trimethylphloroglucins von der Configuration

$$
\begin{array}{ccc}
 & OH & \\
CH_3C & & (CH_3)_2 \\
OH & & CO \\
 & CH &
\end{array}
$$

erwarten. Anzeichen für die Existenz dieses isomeren Trimethylphloroglucins finden sich übrigens bereits in den Arbeiten von Altmann[1] und Herzig und Theuer.[2]

Wir gedenken nun, auch in dieser Richtung die dargestellten Ätherester zu studieren und erwarten uns davon recht wichtige, theoretisch interessante Aufschlüsse.

Die dargestellten Ätherester zeichnen sich leider nicht durch besondere Condensationsfähigkeit aus, und wir können uns über die Methodik vorläufig noch nicht aussprechen. Doch soll auch hier das Studium weiter fortgesetzt werden und wir hoffen, auch darüber bald berichten zu können.

Wir müssen schließlich noch auf einen Umstand zurückkommen, der uns für die Chemie der Filixsäuregruppe von Bedeutung erscheint. Bei der Zersetzung der Filixsäure mit Natronlauge und Zinkstaub hat bekanntlich Boehm[3] neben Filicinsäure, Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin nachgewiesen. Die Annahme, dass alle vier Reste im Molecüle der Filixsäure vorgebildet vorhanden seien, kann nach Boehm kaum ernstlich in Betracht kommen. Anderseits sind die bisher gemachten Versuche zum Abbau des Trimethylphloroglucins, welche Boehm und Weidel und

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 224.

[2] Ebenda, XXI, 865.

[3] Ann., 302, 187.

Wenzel[1] publiciert haben, nahezu negativ ausgefallen. Boehm sieht sich daher zu der Annahme gedrängt, dass aus dem höchst molecularen Trimethylphloroglucin durch allerdings augenblicklich nicht zu übersehende und durch Analoga zu stützende secundäre Reactionen die drei anderen Phenole gebildet werden.

Einen Beitrag zur Lösung dieser wichtigen Frage[2] glauben wir möglicherweise liefern zu können mit der Beobachtung, dass wir es in der Hand haben, bei der Verseifung der Ätherester je nach der Menge des Alkalis entweder zu den Carbonsäuren oder zu den Äthern der Phloroglucine zu gelangen. Wenn man im Reste der Filixsäure drei gleichartige Gruppen annehmen würde, welche bei einer bestimmten Reaction einerseits die Methyl-, anderseits die Carboxylgruppe zu bilden in der Lage wären, könnte man die Bildung der vier homologen Körper aus einer präformiert vorhandenen Verbindung mit den drei Seitenketten erklären. Vielleicht werden sich übrigens in der Folge auch andere Gruppen ebenso leicht in alkalischer Lösung abspaltbar erweisen als die Carboxylgruppe. Jedenfalls liegt in dieser Richtung die Möglichkeit zur Aufhellung dieser Thatsache, nachdem sich die Methylgruppe als sehr resistent erwies.

I. Über die Alkylierung der Phloroglucincarbonsäure, von Rudolf Tölk.

Methylester der Phloroglucincarbonsäure.[3]

Zur Darstellung desselben wird trockene Phloroglucincarbonsäure[4] in einem Kölbchen mit entwässertem Äther aufgeschlemmt und hiezu ätherische Diazomethanlösung[5] nach und nach unter Kühlung und häufigem Umschütteln gegossen, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung der Carbonsäureester bildet.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 265.

[2] Dieses Problem ist während des Erscheinens dieser Arbeit von Boehm selbst (Ann. 318, S. 253) glänzend gelöst worden.

[3] Herzig und Wenzel, Ber., 32, 3541; Altmann, Monatshefte für Chemie, XXII, 137.

[4] Skraup, Monatshefte für Chemie, X, 724.

[5] v. Pechmann, Ber., 27, 1888; 28, 855.

Verwendet wurden zur Methylierung immer Partien zu 8 *g* Carbonsäure und die aus 10 *g* 33procentiger wässeriger Methylaminlösung und 12 *g* Chlorkohlensäureäthylester erhältliche Quantität Diazomethan.

Der hiebei zur Vermeidung von höher alkylierten Producten angewendete Überschuss von Carbonsäure wird der ätherischen Lösung des Esters durch Schütteln mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, worauf man den Ester nach dem Abdunsten des Äthers als weiße Krystallmasse vom Schmelzpunkte 174 bis 176° erhält; nach Altmann[1] liegt der Schmelzpunkt bei 170 bis 172°.

Das spurenweise Auftreten von höher alkylierten Estern ist selbst bei möglichster Vermeidung eines Überschusses von Diazomethan nicht immer zu vermeiden, wodurch der Schmelzpunkt des Rohmaterials bisweilen auf 160° herabgedrückt wird. In diesem Falle reinigt man den Ester durch Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol oder besser durch Auskochen mit Benzol.

Eine zur Orientierung dienende Methoxylbestimmung des Rohmaterials vom Schmelzpunkte 174 bis 176° lieferte folgendes Resultat:

0·1980 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·2636 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$
OCH_3	17·56	16·85

Ich konnte mich für die weiteren Arbeiten mit diesem Werte begnügen, da die nächste in Betracht kommende Verbindung, der Carbonsäureester des Phloroglucinmonomethyläthers, einen Gehalt von 31·35% OCH_3 aufweist.

Während sich die Darstellung des Esters aus dem Silbersalze der Phloroglucincarbonsäure nach Altmann[2] umständlich gestaltet, und die Ausbeuten durch das Auftreten von Nebenproducten sehr beschränkt sind, führt diese Darstellung wesentlich einfacher und schneller zum Ziele mit fast quantitativen Ausbeuten.

---

[1] L. c.

[2] L. c.

Monomethyläther des Phloroglucincarbonsäureesters.

Mit 8 *g* in wenig Äther vertheiltem Carbonsäureester wurde, wie oben, eine weitere Methylierung durch ätherische Diazomethanlösung vorgenommen. Die Reaction ist eine bedeutend schwächere als bei der Methylierung der Carbonsäure.

Wie bei der Darstellung des Carbonsäureesters muss auch hier ein Überschuss von Diazomethan möglichst vermieden werden, was am besten dadurch zu erreichen ist, dass man die Diazomethanlösung in kleinen Partien zur Lösung des Carbonsäureesters hinzugießt und erst, wenn die Stickstoffentwickelung erheblich nachgelassen hat, wieder eine neue Quantität Diazomethan in Reaction treten lässt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich, falls man in concentrierter Lösung gearbeitet hat, der Monomethylätherester in Form von kleinen farblosen Nadeln aus. Das nach dem Abdunsten des Äthers gewonnene und durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gereinigte Reactionsproduct zeigte einen constanten Schmelzpunkt von 114 bis 116°.

Eine Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·2046 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4892 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2OCH_3COOCH_3$
OCH_3	31·54	31·31

Die Ausbeuten an Ester sind gut.

Obwohl theoretisch die Möglichkeit von zwei isomeren Carbonsäureestern des Monomethyläthers vorliegt, konnte bis jetzt nur eine Form beobachtet werden, und hat sich der von mir gefundene Ester vollkommen identisch erwiesen mit der von Wenzel[1] dargestellten Verbindung, welche er durch Methylierung der nach der Kolbe-Schmidt'schen Synthese erhaltenen Monomethyläthercarbonsäure mit Diazomethan erhielt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 148.

Acetylproduct des Monomethylätheresters.

Zur näheren Charakterisierung des Monomethylätheresters habe ich ein Acetylproduct desselben dargestellt.

2 *g* entwässertes Natriumacetat, 4 *g* Monomethylätherester, 40 *g* Essigsäureanhydrid wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr 1$^1/_2$ Stunden lange gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das sich anfangs ölig abscheidende Acetylproduct erstarrte bald krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisiert in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 92 bis 94° erhalten.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

I. 0·2041 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4145 *g* Kohlensäure und 0·0924 *g* Wasser.

II. 0·1962 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·3367 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OC_2H_3O)_2OCH_3COOCH_3$
C	55·38	—	55·31
H	5·03	–	4·96
OCH_3	—	22·63	21·98

Es lag also ein Diacetylproduct vor, welches ebenfalls mit dem von Wenzel[1] dargestellten Acetylproduct identisch ist.

Eine Verseifung wurde auf folgende Weise bewerkstelligt:

3·2 *g* Acetylproduct, 5 *g* Ätzkali in 150 *cm*³ Alkohol gelöst, wurden 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkelrothes Öl, welches nicht krystallisierte und daher durch eine Vacuumdestillation gereinigt wurde. Nun erstarrte es krystallinisch und zeigte, aus Wasser umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 70 und 77°. Da

[1] L. c.

dieser Schmelzpunkt mit dem des Phloroglucinmonomethyläthers übereinstimmt, war bei der Verseifung auch Abspaltung von Kohlensäure eingetreten.

Dimethyläther des Phloroglucincarbonsäuremethylesters.

Die bei der Methylierung des Phloroglucincarbonsäureesters erhaltene ätherische Lösung des Monomethylätheresters wird mit einer weiteren, zur Einführung einer dritten Methylgruppe ausreichenden Quantität ätherischer Diazomethanlösung versetzt und 12 Stunden stehen gelassen.

Nach dieser Zeit ist fast der gesammte Dimethylätherester, der in Äther schwer löslich ist, in derben farblosen Krystallen auskrystallisiert, wobei immer noch ein Überschuss von Diazomethan, welcher an der Reaction nicht mehr theilgenommen hatte, constatiert werden konnte.

Die Ausbeute an Rohmaterial beträgt circa 50%.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol fällt der schwer lösliche Dimethylätherester in prachtvollen farblosen Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt von 107 bis 109° zeigen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0·2082 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4312 *g* Kohlensäure und 0·1010 *g* Wasser.

II. 0·1821 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·6025 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OH(OCH_3)_2COOCH_3$
	I	II	
C	56·48	—	56·60
H	5·39	—	5·66
OCH_3	—	43·64	43·86

Trimethyläther des Phloroglucincarbonsäuremethylesters.

Die Darstellung des Trimethylätheresters aus dem Dimethylätherester war leicht durch Alkylierung mit Jodmethyl und Kali zu bewerkstelligen.

4 *g* Diätherester wurden in 100 cm^3 einer methylalkoholischen Lösung von 5 *g* Ätzkali gelöst und mit 15 *g* Jodmethyl circa 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Hierauf habe ich ungefähr zwei Drittel des Alkohols und den Überschuss des Jodmethyls abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit mit wässerigem Kali in der Kälte entschieden alkalisch gemacht und dann ausgeäthert.

Aus dem Äther krystallisierten beim Erkalten farblose Tafeln vom Schmelzpunkte 60 bis 68°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus circa 70% Methylalkohol wurde der Ester in Form von weißen Nadeln mit einem constanten Schmelzpunkte von 67 bis 70° erhalten (Ende des Schmelzpunktes wegen Bläschenbildung unscharf).

Die Analysen stimmen auf den Trimethylätherester:

I. 0·1999 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·4299 *g* Kohlensäure und 0·1109 *g* Wasser.

II. 0·1680 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·6960 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
C	58·66	—	58·41
H	6·17	—	6·19
OCH_3	—	54·65	54·87

In den letzten Laugen von der Mono- und Diätheresterdarstellung, wo sich die in Methylalkohol am leichtesten löslichen Producte angehäuft hatten, ließ sich auch der leicht lösliche Trimethylätherester vermuthen, und dies umsomehr, als dieselben einen tiefen Schmelzpunkt (um 70°) zeigten.

Aus diesem durch Methylalkohol nicht mehr zu trennenden Gemisch habe ich auf folgende Weise eine Isolierung des Triätheresters vorgenommen.

Das Gemenge wurde in Alkohol gelöst und zu demselben ein Überschuss einer alkoholischen Lösung von Kali gegeben. Der in Kali unlösliche Theil musste voraussichtlich der Trimethylätherester sein.

Thatsächlich zeigte es sich, dass beim Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Äther ein Körper in Lösung gegangen war, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 70procentigem Methylalkohol in schönen tafelförmigen Krystallen krystallisierte (Schmelzpunkt 66 bis 69°).

Eine zur Controle gemachte Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·1400 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·5821 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
OCH_3	54·84	54·87,

womit der theoretische Nachweis, dass sich auch der Triätherester durch directe Methylierung mittels Diazomethan bildet, erbracht war.

Doch ist diese Beobachtung nur von rein theoretischem Interesse, da für eine praktische Darstellung auf diesem Wege die Ausbeuten viel zu gering wären.

Überhaupt zeigt es sich, dass sich die energische Wirkung des Diazomethans als esterificierendes Agens bei den höher methylierten Äthern immer mehr und mehr abschwächt; man sieht dies sowohl an der immer geringer werdenden Lebhaftigkeit der Stickstoffentwickelung bei der Methylierung selbst, als auch an der Abnahme der Ausbeuten. Vom Triätherester sind trotz Überschusses von Diazomethan nur Spuren erhältlich.

Beim Monomethylphloroglucin ist nach Graetz (siehe Mittheilung IV) die Einwirkung von Diazomethan noch mehr abgeschwächt; hier bleibt die Reaction schon beim Monomethylätherester stehen.

II. Darstellung des Phloroglucintrimethylätheresters durch Condensation von Phloroglucintrimethyläther mit Chlorkohlensäuremethylester, von R. Tölk.

Diese Darstellung hat vor der oben beschriebenen Methode der Diazomethanmethylierung und weiteren Alkylierung des

Diätheresters den entschiedenen Vortheil, dass man, falls genügend Material zur Hand ist, sich rasch jede beliebige Quantität Ester darstellen kann, was für weitere Arbeiten von diesem Punkte aus von größter Wichtigkeit ist.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich folgende Methode als die beste gefunden:

Trockener Phloroglucintrimethyläther (nach dem Verfahren von Friedländer und Schnell[1] aus den Cotorindenrückständen mit Ausbeuten bis 46% [roh] dargestellt) wird in einem weithalsigen Kolben in der theoretischen Quantität Chlorkohlensäuremethylester zur Lösung gebracht und nach Einschalten eines Chlorcalciumrohres unter Eiskühlung nach und nach feingepulvertes, frisch bereitetes Aluminiumchlorid (dieselbe Menge wie Trimethyläther) eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich hiebei braunroth und wird allmählich zähflüssig. Durch fleißiges Umschütteln kann das Aluminiumchlorid ganz oder zum größten Theil in Lösung gebracht werden, wodurch die Einwirkung desselben durchgreifender wird.

Man lässt das Reactionsgemisch, im Kolben vor Feuchtigkeit geschützt, 12 bis 15 Stunden stehen, gießt es unter Rühren auf klein zerschlagenes Eis und unterwirft sodann die gesammte Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation. Hiedurch wird der unveränderte Trimethyläther übergetrieben, während der entstandene Ester, durch Wasserdampf unverseifbar, als mehr oder weniger verunreinigtes Öl in der Retorte zurückbleibt. Dieses Öl wird mit Äther extrahiert.

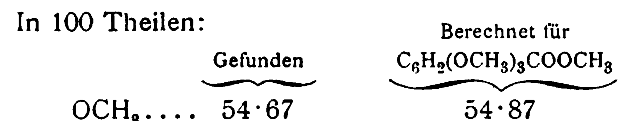
Um das Rohproduct von den anhaftenden braunen Farbstoffen zu befreien, kann man es entweder mit wenig Äther anrühren, wobei der Farbstoff leicht in Lösung geht, oder man löst in Äther und fällt mit Ligroin, in welchem Falle man den Ester in Form von weißen, rosettenförmig aneinander gelagerten Nadeln erhält. Zur weiteren Reinigung kann das Product noch aus wässerigem Methylalkohol, wie früher erwähnt, umkrystallisiert werden.

Eine Methoxylbestimmung des reinen Productes vom richtigen Schmelzpunkte lieferte folgendes Resultat:

---

[1] Ber., 30, 2152.

0·1495 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·6196 *g* Jodsilber.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
OCH_3....	54·67	54·87

Die besten Ausbeuten an Rohmaterial betrugen circa 45% der theoretisch geforderten Menge.

Käufliches Aluminiumchlorid ist als Condensationsmittel nicht anwendbar, da sich nur äußerst wenig condensiert und außerdem noch ein Theil des Trimethyläthers entmethyliert wird.

Als Nebenproduct geht bei der Wasserdampfdestillation ein farbloses bis gelb gefärbtes Öl mit über, welches einen Theil des unveränderten Trimethyläthers aufgelöst enthält, der auch nach längerem Stehen auskrystallisierte. Dieses Öl konnte, da mir nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen, nicht näher untersucht werden.

Mit dem unveränderten Trimethyläther gieng gegen Ende der Wasserdampfdestillation auch ein Körper über, welcher den Schmelzpunkt 100 bis 105° zeigte. Derselbe konnte durch Benzol gereinigt werden und erwies sich als Dimethylätherester vom richtigen Schmelzpunkte. Eine Elementaranalyse dieses Körpers stellte obige Annahme vollkommen sicher.

Es war ferner noch bei einem Versuch ein in Benzol schwer löslicher Körper entstanden, wahrscheinlich durch zu lange Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Reactionsgemisch. Diese Verbindung zeigte schließlich einen constanten Schmelzpunkt von 185 bis 187° und krystallisiert aus Benzol in schönen rhombischen Blättchen.

Leider konnte ich wegen Mangel an Material nur e i n e Analyse davon machen. Nachstehend das Ergebnis derselben.

0·2217 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4353 *g* Kohlensäure und 0·1040 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_7$
C	53·56	53·33
H	5·21	5·18

Das Resultat stimmt, wie ersichtlich, auf einen Dicarbonsäureester des Phloroglucindimethyläthers. Selbstverständlich lässt sich ohne Methoxylbestimmung kein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung ziehen, obwohl bei demselben Versuche eine Entmethylierung durch das Auftreten des Dimethylätheresters constatiert wurde.

III. Darstellung der Äthersäuren, von R. Tölk.

Phloroglucindimethyläthercarbonsäure.

Zur Darstellung derselben habe ich 1 *g* Ester mit einem Überschuss von concentrierter Schwefelsäure (3 bis 5 cm^3) im Wasserbade auf circa 80° erhitzt, wobei der größte Theil des Esters verseift wird (gegen 90° wird schon stark Kohlensäure abgespalten). Das Reactionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei sich unveränderter Ester und die Carbonsäure als weiße Flocken sofort ausscheiden. Um die Säure zu isolieren, stellt man mit Bicarbonat nach dem Abfiltrieren des Niederschlages das Kalisalz dar, welches in wässeriger Lösung mit Äther behufs Reinigung durchgeschüttelt wird. Hierauf wird die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und kann durch ein Gemisch von Alkohol und Äther extrahiert werden.

Die Säure wird aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert, in sehr feinen weißen Nadeln erhalten, deren Zersetzungspunkt bei 150° liegt, wobei auch Schmelzen der Substanz eintritt.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0·2185 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4371 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

II. 0·2016 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4776 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OH(OCH_3)_2COOH$
	I	II	
C	54·56	—	54·54
H	5·11	—	5·05
OCH_3	—	31·25	31·31

Die Carbonsäure ist, wie dies noch von der Trimethyläthercarbonsäure näher berichtet werden wird, auch durch Verseifung mit verdünnter alkoholischer Lauge erhältlich, und konnte das Entstehen beider Säuren durch Verseifung mit metallischem Natrium in Xylollösung ebenfalls festgestellt werden.

Die Phloroglucindimethyläthercarbonsäure wurde, wie mir Herr Dr. Wenzel mittheilt, auch bei der Behandlung der Natriumverbindung des Phloroglucindimethyläthers mit Kohlensäure unter Druck in derselben Weise, wie dies für Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure beschrieben ist,[1] und mit gleich guter Ausbeute erhalten. Dieselbe wurde aus Äther-Benzol in farblosen Nadeln erhalten und zeigte den Zersetzungspunkt 152 bis 154°. Die ausgeführten Analysen zeigen die Reinheit der Substanz:

I. 0·2100 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·1038 *g* Wasser und 0·4178 *g* Kohlensäure.

II. 0·2003 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4696 *g* Jodsilber.

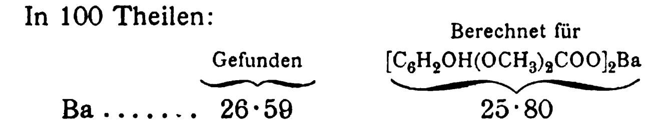
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OH(OCH_3)_2COOH$
	I	II	
C	54·26	—	54·54
H	5·49	—	5·05
OCH_3	—	30·94	31·30

Zur weiteren Charakterisierung stellte Wenzel mittels reinen Baryumcarbonats ein Baryumsalz dar, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnte und sich dabei in glänzenden Nadeln abschied. Seine normale Zusammensetzung ergibt sich aus der folgenden Barytbestimmung:

0·1906 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·0862 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_2OH(OCH_3)_2COO]_2Ba$
Ba	26·59	25·80

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 146.

Phloroglucintrimethyläthercarbonsäure.

Die Versuche, mit concentrierter Schwefelsäure den Trimethylätherester zu verseifen, misslangen, indem selbst bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abgespalten wurde.

Nun habe ich, ähnlich wie beim Diätherester, eine Verseifung mit Natrium in Xylollösung versucht, und zwar in folgenden Mengenverhältnissen: 1 *g* Trimethylätherester, 0·5 *g* Natrium (in Drahtform), 10 cm^3 wasserfreies Xylol.

Da sich die Einwirkung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam vollzog und das Natrium sich in eine undurchlässige Schichte von Natriumsalz der Carbonsäure einhüllte, wurde bis zum Sieden des Xylols erhitzt, und die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt, um dieselbe mit geschmolzenem Natrium möglichst in Berührung zu bringen.

Nachdem das überschüssige Natrium durch Hinzugießen von absolutem Alkohol aufgelöst worden war, wurde in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet (4 bis 5 Stunden), um das gebildete Natriumäthylat zu zersetzen. Man verdünnt sodann mit Wasser, zieht die wässerige Lösung vom Xylol ab und schüttelt dieselbe noch mit etwas Äther durch. Hierauf wird, wie gewöhnlich, die Säure in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Ausbeute 30 % Rohproduct.

Da diese Ausbeute nicht zufriedenstellend war, so habe ich, trotz der Befürchtung einer Entcarboxylierung, einen Verseifungsversuch mit verdünntem alkoholischen Kali gemacht, wobei es sich gezeigt hat, dass diese Gefahr gar nicht in dem Maße, wie angenommen, besteht.

2 *g* Trimethylätherester wurden mit der doppelten theoretischen Menge von Kali (1·2 *g*) in 10 cm^3 circa 50 % Alkohol 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und leitet, wie oben, Kohlensäure ein, bis mit Phenolphtaleïn keine Rothfärbung mehr eintritt.

Hierauf wird, wie oben, mit Äther durchgeschüttelt, die Säure dann ausgefällt, abgesaugt und der Rest ausgeäthert.

Sie krystallisiert aus ungefähr 50 % Alkohol in farblosen Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 140 bis 141° liegt, wobei Schmelzen der Substanz eintritt.

Die Ausbeuten waren fast quantitativ. Resultat der Analysen:

I. 0·1995 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·4147 *g* Kohlensäure und 0·0982 *g* Wasser.

II. 0·1495 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·4984 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$
	I	II	
C	56·70	—	56·60
H	5·47	—	5·66
OCH_3	—	43·97	43·86

Dieselbe Carbonsäure erhielt Herr Gehringer durch Oxydation des Phloroglucintrimethylätheraldehydes mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, und gelang es ihm auch, durch Alkylierung der gebildeten Säure mit Jodmethyl und Kali den Trimethylätherester vom richtigen Schmelzpunkte darzustellen.

Herr Dr. H. Meyer in Prag hatte die Liebenswürdigkeit, mit Thionylchlorid nach seiner Methode das Säurechlorid darzustellen, welches mit Methylalkohol wieder den Ester zurückbildet.

IV. Einwirkung von Diazomethan auf die homologen Phloroglucincarbonsäuren, von Bruno Graetz.

Im Anschlusse an die oben geschilderten Versuche von R. Tölk war es von Interesse, das Verhalten der homologen Phloroglucincarbonsäuren, welche aus ihren Kalisalzen in bekannter Weise mittels eisgekühlter verdünnter Säure abgeschieden wurden, gegen Diazomethan zu studieren.

Die Diazomethanlösung wurde genau nach der Vorschrift von Pechmann[1] gemacht. Es wurden hiebei 100 *g* Nitrosomethylurethan verarbeitet. Dieses wurde immer in Portionen getheilt, die je 10 *g* Methylamin oder 8·5 bis 9 *g* Methylurethan entsprachen und jedesmal nur eine bis zwei solcher Portionen zur Darstellung von Diazomethan verwendet.

[1] Ber., 28, 1, 855.

Bei der Esterificierung wird am besten die berechnete Menge Diazomethanlösung zur Carbonsäure gegeben. Verfährt man umgekehrt, so geht die Reaction zum Theil weiter, und es bildet sich schon etwasÄtherester.

Mit der Menge Diazomethan, die nach Pechmann aus einer Portion Nitrosoproduct gewonnen wird, lassen sich circa 10 *g* Carbonsäure esterificieren, was der theoretischen Menge entspricht. Beim allmählichen Zugeben der mit trockenem Äther auf circa 250 cm^3 verdünnten Diazomethanlösung zu 10 *g* fein pulverisierter, völlig trockener Carbonsäure tritt jedesmal heftige Reaction unter Stickstoffentwickelung ein, welche sofort aufhört, wenn sämmtliche Carbonsäure esterificiert ist. Am besten wendet man stets einen kleinen Überschuss von Carbonsäure an. Nach einer halben Stunde wird von dem Ausgeschiedenen, das zum Theil anorganisch ist, abfiltriert und die Lösung mit wässerigem Kaliumhydrocarbonat (10 *g*) ausgeschüttelt, um die überschüssige Carbonsäure als Kalisalz zu entfernen. Nach dem Abdestillieren und Verdunsten der ätherischen Lösung bleiben circa 10 *g* einer weißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte 143 bis 146° zurück. Die Bicarbonatlösung zeigt beim Ansäuern, dass nur die dem Überschuss entsprechende Carbonsäure der Reaction entgangen ist. Das Product vom Schmelzpunkte 143 bis 146° erwies sich ohne weitere Reinigung als Methylphloroglucincarbonsäuremethylester. Zur Sicherheit kann man mit wenig Chloroform einmal auskochen, im Vacuum trocknen, dann aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt bleibt constant bei 144 bis 145°.

I. Methoxylbestimmung der vacuumtrockenen Substanz nach Zeisel: 0·1780 *g* Substanz, 0·2164 *g* Jodsilber.

II. Die Elementaranalyse ergab: 0·1969 *g* Substanz (vacuumtrocken), 0·3915 *g* CO_2, 0·0943 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_3COOCH_3$
	I	II	
C........	—	54·23	54·54
H........	—	5·32	5·05
OCH_3....	16·04	—	15·65

Die drei freien Hydroxylgruppen lassen sich acetylieren. Es wurden 2 *g* Ester mit 1·5 *g* Natriumacetat und 16 *g* Essigsäureanhydrid eine Stunde mit aufgesetztem Steigrohre gekocht, die abgekühlte Lösung in viel Wasser gegossen, worin das Öl bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt bei 103 bis 104° constant.

Die vacuumtrockene Substanz liefert bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0·2045 *g* Substanz, 0·1510 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OC_2H_3O)_3COOCH_3$
OCH_3	9·74	9·57

Die Acetylbestimmung nach Wenzel scheint ohne Modification auf diese Körper nicht anwendbar zu sein. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure tritt vermuthlich Condensation zweier Molecüle ein, wie sie von Herzig[1] schon beobachtet wurde. Die Reaction wurde nicht weiter untersucht.

Monoäther des Methylphloroglucincarbonsäureesters.

Die Einwirkung von Diazomethan bleibt bei der Bildung des Esters nicht stehen. Allmählich entsteht auch der Monoäther. 8 *g* Ester wurden mit einer Portion Diazomethanlösung (auf 100 cm^3 verdünnt) versetzt, wobei sich nur eine ganz schwache Reaction bemerkbar macht, die aber stundenlang andauert. Nach 24 Stunden hatten sich circa 4 *g* rein weiße Krystalle ausgeschieden vom Schmelzpunkte 129 bis 130°. Da der Körper in Alkohol schwer löslich ist, gelingt die Trennung vom Ester leicht. Der Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 132 bis 133°.

Die Analysen erwiesen das Product als Monoäther des Methylphloroglucincarbonsäureesters.

I. 0·1532 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·3475 *g* Jodsilber.

II. 0·2145 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4448 *g* Kohlensäure und 0·1090 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 376 (1898).

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_2(OCH_3)COOCH_3$
OCH_3	29·94	—	29·25
C	—	56·55	56·60
H........	—	5·66	5·66

Die ätherische Lösung enthielt Producte von tieferem Schmelzpunkte, die keine einheitliche Verbindung ergaben.

Auch beim Monoäther wurde ein Acetylproduct dargestellt, in dem die beiden noch freien Hydroxylgruppen acetyliert sind.

2 *g* Substanz wurden mit 1 *g* Natriumacetat und 15 *g* Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht, dann in Wasser gegossen. Das erstarrte Product hatte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 75 bis 77°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0·1908 *g* Substanz (vacuumtrocken), 0·3067 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OC_2H_3O)_2(OCH_3)COOCH_3$
OCH_3	21·20	20·95

Zu einem Diäther zu gelangen, war uns trotz wiederholter Einwirkung von Diazomethan unter verschiedenen Bedingungen bisher nicht möglich, obwohl ein Steigen des Gehaltes an Methoxyl constatiert werden konnte. Die bereits oft erwähnte Abnahme der Alkylierungsfähigkeit mit Eintritt neuer Gruppen in den Kern dürfte die Ursache dieser Thatsache sein.

Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester.

Ganz analog wie die Carbonsäure des Methylphloroglucins verhält sich die Dimethylphloroglucincarbonsäure. Zur Esterificierung wurden 12 *g* derselben (fein zerrieben) wieder allmählich unter fleißigem Umschütteln mit einer Partie auf 250 cm^3 verdünnter Diazomethanlösung übergossen. Die Mengenverhältnisse entsprechen der Theorie; doch ist auch hier ein geringer Überschuss von Carbonsäure von Vortheil. Es findet heftige Reaction und stürmische Stickstoffentwickelung

statt, deren Ende leicht erkannt werden kann. Hat man Diazomethan im Überschusse zugegeben, lässt sich das durch sofortiges Eintragen von Carbonsäure wieder gut machen, da die weitere Einwirkung des Diazomethans ziemlich langsam vor sich geht.

Trägt man zur Esterificierung umgekehrt die Carbonsäure in die Diazomethanlösung ein, so erhält man auch hier kein so reines Product.

Nach Beendigung der Reaction wurde von einer geringen Menge einer ausgeschiedenen Substanz (theilweise anorganisch) abfiltriert und mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich der Ester leicht schon im Scheidetrichter ab und ist mit frischem Äther wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Abdestillieren und Abdunsten blieben circa 11 *g* eines Productes vom Schmelzpunkte 136 bis 138°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 138 bis 139° blieb. Es liegt also der erwartete Carbonsäureester vor, der bereits auf andere Weise von Altmann[1] erhalten wurde.

Monoäther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters.

Die Alkylierung kann weitergeführt werden und führt zur Darstellung des Monoäthers. 11·5 *g* Ester wurden in etwas Äther suspendiert, mit einer Partie auf 100 cm^3 verdünnter Diazomethanlösung übergossen. Es findet schwache, lang andauernde Stickstoffentwickelung statt. Nach 12 Stunden wurde die Lösung, aus der sich nichts ausgeschieden hatte, abdestilliert und abgedunstet; der Rückstand hatte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 96 bis 98°. Es ist der Monoäther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters.

0·1172 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·2400 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_2(OCH_3)COOCH_3$
OCH_3	27·04	27·43

[1] L. c.

Nach den Erfahrungen beim Methylphloroglucin schien es unwahrscheinlich, dass man bis zum Diäther gelangen könne. Der Versuch ergab, dass Diazomethan keinerlei Einwirkung mehr auf den Monoäther hat. 12 *g* fein zerriebener Monoäther wurden in eine Partie einer mit Äther auf 100 cm^3 verdünnten Diazomethanlösung eingetragen. Es war keine Reaction bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde die Diazomethanlösung abdestilliert; der Rückstand hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 97 bis 99°, war also unveränderter Monoäther.

Bei Anwendung der nahezu theoretischen Menge Ätzkali gelingt es, den Monoäther so zu verseifen, dass sich die Carboxylgruppe nicht abspaltet und die Carbonsäure erhalten wird. 2 *g* Monoäther, in 10 cm^3 Alkohol gelöst, wurden mit 1 *g* 80procentigem Ätzkali (entsprechend der anderthalbfachen theoretischen Menge) in 10 cm^3 Wasser versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich voluminöse weiße Krystalle ausschieden, die bei 156 bis 157° unter Zersetzung (Kohlensäureentwickelung) schmolzen. Zur Reinigung kann man aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren, wodurch der Schmelzpunkt nicht geändert wird.

Die Analysen erwiesen das Product als Dimethylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

I. 0·1236 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1357 *g* Jodsilber.

II. 0·2055 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4240 *g* CO_2, 0·1057 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_2(OCH_3)COOH$
OCH_3	14·49	14·62
C	56·27	56·60
H........	5·72	5·66

Dimethylphloroglucin-β-Monomethyläther.

Aus der Carbonsäure konnte man leicht durch bloßes Kochen mit Wasser die Kohlensäure abspalten und so zum

Dimethylphloroglucinmonomethyläther gelangen. 2 *g* Carbonsäure wurden mit 10 bis 20 cm^3 Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht, eventuell einige Tropfen Alkohol zugesetzt. Die Lösung lässt beim Erkalten einen Körper vom Schmelzpunkte 147 bis 148° auskrystallisieren. Er wurde zur sicheren Trennung von eventuell unverändert in Lösung gegangener Carbonsäure in ätherischer Lösung mit wässerigem Kaliumbicarbonat geschüttelt und wieder isoliert. Aus Wasser lässt er sich gut umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt nicht verändert wird. Der Körper wurde als ein Dimethylphloroglucinmonomethyläther erkannt; ist aber mit dem bekannten vom Schmelzpunkte 100 bis 101° isomer.

I. 0·1435 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1965 *g* Jodsilber.

II. 0·1489 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·3488 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$
	I	II	
OCH_3	18·07	—	18·45
C	—	63·90	64·29
H	—	7·30	7·15

Wie in der Einleitung ausführlich deduciert, muss diesem Äther die Formel I zukommen, während für den bereits bekannten Äther Bosse[1] die Stellung II nachgewiesen hat. Dieser möge nunmehr als α-Monomethyläther bezeichnet werden.

β-Äther: Ring mit OCH_3 (oben), H_3C, CH_3, HO, OH — I

α-Äther: Ring mit OH (oben), H_3C, CH_3, HO, OCH_3 — II

Es tritt also hier bei der Methylierung des Carbonsäureesters die Methylgruppe in die Parastellung zur alkylierten Carboxylgruppe, und steht diese Reaction infolgedessen in voller Übereinstimmung mit dem Verhalten des Carbonsäureesters des Monomethylphloroglucins.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 1021.

Es gelingt auch, direct von dem Carbonsäureester zu dem vorbeschriebenen Äther zu gelangen, wenn man zur Verseifung einen großen Überschuss von Ätzkali verwendet.

2 *g* Ester, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit concentrierter Kalilauge (4 *g* Ätzkali) versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung ergab sich gar keine Ausscheidung. Mit Äther ließ sich ein Product extrahieren, das, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 147 bis 148° hat, also identisch ist mit dem aus der Carbonsäure gewonnenen Dimethylphloroglucinmonoäther.

Der eben geschilderte Versuch, ferner die schon von Altmann[1] erwähnte Abspaltung des Carboxyls durch überschüssiges Kali beim Dimethylphloroglucinsäureester, dann die gleichlautenden Resultate beim Phloroglucincarbonsäureester, welche ich bei einem speciellen Versuche erhalten habe, berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass diese Abspaltung unter den genannten Bedingungen eine Regel für sämmtliche Carbonsäureester der Phloroglucine ist.

V. Einwirkung von Jodmethyl auf die Silbersalze der homologen Phloroglucincarbonsäuren, von Bruno Graetz.

Mit Rücksicht auf den von Altmann[2] constatierten merkwürdigen Verlauf dieser Reaction beim phloroglucincarbonsauren Silber war es von theoretischem Interesse, auch das Verhalten der Homologen in dieser Richtung zu studieren.

Es hat sich nun in der That gezeigt, dass beim Silbersalz der Methylphloroglucincarbonsäure eine ganz analoge Nebenreaction eintritt, indem neben dem Ester dieser Säure wieder der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure entsteht.

Beim Silbersalz der Dimethylphloroglucincarbonsäure hingegen konnte der Ester, da keine Kernmethylierung mehr stattfindet, in sehr guter Ausbeute ohne Nebenproduct erhalten werden und hat in diesem Falle die Reaction sogar eine praktische Bedeutung, insofern als die Darstellung des Esters

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 221.

[2] L. c.

auf diesem Wege sich billiger gestaltet als mittelst der oben beschriebenen Einwirkung von Diazomethan auf die freie Säure.

Die Darstellung des Kaliumsalzes der Methylphloroglucincarbonsäure betreffend ist den Angaben von Skraup[1] und Boehm[2] nichts hinzuzufügen. Wenn das Ausgangsmaterial sehr braun ist, so empfiehlt es sich, das Kaliumsalz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Dies geschieht am besten durch Auflösen in Aceton, Behandeln mit Thierkohle und Ausfällen mit Benzol und Chloroform. Man kann auf diesem Wege das Salz rein weiß erhalten. Das Silbersalz fällt aus der concentrierten Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge concentrierter Silbernitratlösung als Gallerte aus. Es wird abgesaugt, im Vacuum gut getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Einwirkung von Jodmethyl auf methylphloroglucincarbonsaures Silber.

Da bei längerer Einwirkung das Product immer unreiner wird, wurde auch hier so verfahren, wie Altmann angibt. Je 5 *g* des Silbersalzes wurden unter Kühlung mit circa 20 *g* Jodmethyl übergossen und dieses sofort abdestilliert. Der Rückstand wird ausgeäthert. Das in Äther gehende Product ist ein Gemisch, aus dem mit Tetrachlorkohlenstoff ein Körper isoliert werden konnte, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 137 bis 138° hatte, wie der Dimethylphloroglucincarbonsäureester. Da also auch beim Methylphloroglucin dieselben Nebenproducte entstehen, wie sie Altmann beim Phloroglucin nachgewiesen, so begnügten wir uns mit dieser Constatierung. Eine Darstellung des Carbonsäureesters im großen auf diesem Wege scheint wenig aussichtsreich.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Dimethylphloroglucincarbonsäure.

Bei dieser Reaction entstehen keine Nebenproducte und wird der Ester leicht gewonnen. Bei der Bereitung des Silbersalzes wurde im einzelnen genau wie im früheren Falle verfahren. Zur Esterificierung wurde es in fein pulverisiertem

[1] Monatshefte für Chemie, X, 721.

[2] Ann., 302, 175.

Zustande mit der vierfachen Menge Jodmethyl übergossen und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde das Jodmethyl abdestilliert, die Reactionsmasse mit kaltem, zuletzt mit heißem Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Das extrahierte Product wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 137 bis 138°. Bisweilen konnten wir übrigens den Schmelzpunkt bis 141° hinauftreiben. Es liegt der von Altmann als Nebenproduct erhaltene Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester vor.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel der vacuumtrockenen Substanz ergab:
0·2244 *g* Substanz, 0·2503 *g* Jodsilber.
Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3$: 14·6% OCH_3, gefunden 14·7%.

Zur weiteren Identificierung wurde auch das von Altmann beschriebene Triacetylproduct dargestellt. Der Ester wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler gekocht, dann in viel Wasser gegossen, wobei das Öl bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt wie das Product von Altmann, 125 bis 126°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0·2426 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·1707 *g* Jodsilber.
Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3COOCH_3$: 9·1% CH_3O, gefunden 9·3%.
Acetylbestimmung nach Wenzel: Berechnet 38·1% C_2H_3O, gefunden 36·4%.

Ferner wurde der von Altmann bereits ausgeführte Verseifungsversuch mit unserem Ester wiederholt. Beim Kochen mit einem großen Überschusse von Kalilauge spaltet sich die Carboxylgruppe ab, und das entstandene Product gibt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert, das bekannte Triacetylderivat des Dimethylphloroglucins vom Schmelzpunkte 123°.

Diese Versuche weisen die Identität unseres Körpers mit dem Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester zweifellos nach.

Die Reaction, die bei den Silbersalzen der Phloroglucincarbonsäure und Methylphloroglucincarbonsäure durch den Eintritt von Nebenreactionen sich compliciert und sie zur Darstellung der Ester ungeeignet macht, geht also beim Silber-

salz der Dimethylphloroglucincarbonsäure nur in einer Richtung vor sich und ergibt den Ester in guter Ausbeute.

Ein Versuch, diesen Ester mit Alkohol und Salzsäure weiter zu alkylieren, ergab ein rein negatives Resultat, insofern als sich der Ester vollkommen unverändert im Reactionsproducte vorgefunden hat.

VI. Über die Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, von F. Wenzel.

Das Verhalten der Phloroglucine und ihrer Äther gegen Halogenalkyl und Kali, respective Natriummethylat wurde in zahlreichen Untersuchungen, die wir Herzig und Zeisel,[1] Ulrich,[2] Margulies,[3] Spitzer,[4] Will und Albrecht,[5] Will,[6] J. Pollak,[7] Reisch,[8] Herzig und Theuer,[9] sowie Herzig und Hauser[10] verdanken, in eingehender Weise studiert, wodurch ein für die Chemie der Phloroglucine sehr wertvolles Thatsachenmaterial geschaffen wurde, aus welchem sich mit Sicherheit zunächst zwei Gesetzmäßigkeiten für den Eintritt von Methylgruppen ergeben. Die eine derselben ist vollkommen eindeutig und besagt, dass in den Dialkyläthern der Phloroglucine das Molecül in der Enolform fixiert ist, dass diese also bei der Behandlung mit Jodalkyl und Kali in echte Triäther übergehen. Weniger übersichtlich ist die Alkylierung mit Jodmethyl und Kali bei den Phloroglucinen und ihren Monoäthern, da hier zumeist mehrere Körper nebeneinander entstehen, von welchen das Tetra- und Pentamethylphloroglucin, deren Methyl-

---

1 Monatshefte für Chemie, IX, 217, 882; X, 735; XIV, 376.
2 Ebenda, XIII, 245.
3 Ebenda, IX, 1045; X, 459.
4 Ebenda, XI, 104, 287.
5 Ber., XVII, 2107.
6 Ber., XXI, 603.
7 Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.
8 Ebenda, XX, 488.
9 Ebenda, XXI, 852.
10 Ebenda, XXI, 866.

äther und endlich das Hexamethylphloroglucin isoliert wurden. Immerhin aber ergibt sich daraus, wenn wir von dem keineswegs sichergestellten Trimethylphloroglucin von Margulies[1] absehen, dass die Phloroglucine und deren Monoäther in der Di-, respective Triketoform reagieren und dass zunächst gleichzeitig zwei Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom eintreten. Sehr auffallend war mit Rücksicht darauf die Erscheinung, über welche in der ersten Mittheilung[2] berichtet wurde, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure in einer Nebenreaction zwei Methyle in den Phloroglucinkern eintraten, und zwar je eines an ein Kohlenstoffatom. Umso interessanter erschien daher die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure zunächst nur ein Methyl, und zwar an einem Kernkohlenstoffatom eintrat und die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure entstand. Dieses Ergebnis war die Veranlassung, genannte Reaction weiter zu verfolgen, wobei einige überraschende Resultate erhalten wurden, da die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Geschwindigkeit der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure soweit verringerte, dass außer dem Producte der vollständigen Methylierung auch einige Zwischenproducte isoliert werden konnten, was namentlich dann ohne wesentliche Schwierigkeiten gelang, wenn die Methylierung successive mit kleinen Quantitäten Natriummethylat durchgeführt wurde.

Dass die erste Methylgruppe, welche in die Phloroglucinmonoäthercarbonsäure eintritt, nicht in das Carboxyl, sondern an ein Kernkohlenstoffatom geht, widerspricht gänzlich den gebräuchlichen Vorstellungen über die Reactionsfähigkeit des Carboxylwasserstoffes; denn es lässt sich nicht wohl annehmen, dass die Acidität des letzteren geringer sei als die des Methylenwasserstoffes, welcher thatsächlich substituiert wird, da ja die Carbonsäure völlig beständige Salze liefert. Es ist also der hier eintretende Reactionsverlauf abnormal.

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 1050.

[2] Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

Darstellung der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die in der ersten Mittheilung[1] beschriebene Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure entsteht im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_2(OH)_2OCH_3COOH + 2NaOCH_3 + JCH_3 =$$
$$= C_6HCH_3(OH)_2OCH_3COONa + NaJ + CH_3OH$$

methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsaures Natrium. Dabei bildeten sich stets kleine Quantitäten mehrfach methylierter Producte, indem ein Theil des phloroglucinmonomethyläthercarbonsauren Natriums unverändert blieb, und es wurde daher zur Erzielung reiner Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure ein kleiner Überschuss an Natriummethylat angewendet und die Methylierung in folgender Weise ausgeführt.

1·5 *g* Natrium ($2^1/_2$ Atome) wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst, nach dem Erkalten 5 *g* Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure und 25 *g* Jodmethyl zugefügt und 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Lösung neutral; es wurde daher der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Äther gelöst und mit wenig schwefligsaurem Natron versetzt. Die wässerige Flüssigkeit enthielt das Natriumsalz der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, während der Äther beim Abdestillieren eine kleine Menge eines zähen Öles hinterließ, dessen Aufarbeitung später besprochen wird. Die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure fällt beim Ansäuern der Lösung ihres Natronsalzes sofort und vollständig in Form von dichten und schweren, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken von gelblichweißer Farbe aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen in Äther gelöst und nach Zusatz von Benzol der Krystallisation überlassen. Hiebei schied sich die Carbonsäure in Krystallkörnchen ab, welche aus radial gruppierten Kryställchen bestanden und auch nach wiederholtem Umkrystallisieren noch

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 226.



eine schmutzigweiße Farbe zeigten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser und schmilzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd constant bei 147°.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Werte, welche die angegebene Zusammensetzung beweisen.

I. 0·1908 *g* Substanz lieferten 0·0874 *g* Wasser und 0·3808 *g* Kohlensäure.

II. 0·1897 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2270 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6HCH_3(OH)_2OCH_3COOH$
	I	II	
C	54·43	—	54·54
H	5·09	—	5·05
OCH_3	—	15·79	15·66

Was nun die Configuration dieser Verbindung betrifft, so muss jedenfalls die Methylgruppe zur Carboxylgruppe in Metastellung stehen, während sich die Methoxylgruppe zu derselben in einer der beiden Orthostellungen oder in der Parastellung befinden kann. Eine Entscheidung zwischen diesen drei möglichen Fällen lässt sich unter der allergrößten Wahrscheinlichkeit ableiten, indem die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, für welche bisher eine Formel nicht aufgestellt wurde, entsprechend ihrer Entstehung aus Phloroglucinmonomethyläther und Kohlensäure einerseits und aus Phloroglucincarbonsäure und Diazomethan anderseits die Configuration I besitzt und daher die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure

OCH₃ / HO, OH / COOH — I

OCH₃ / CH₃ / HO, OH / COOH — II

nur die Formel II haben kann. Ein weiterer Beweis für die Constitution der beiden vorbezeichneten Verbindungen wird

durch das anschließend beschriebene Spaltungsproduct der letzteren erbracht.

Methylphloroglucin-β-Monomethyläther.

Die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab und geht in Methylphloroglucinmonomethyläther über. Zweckmäßiger wurde diese Reaction durch halbstündiges Kochen von 5 *g* Carbonsäure mit 25 cm^3 Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Alkohol bewirkt. Die Carbonsäure verschwand hiebei allmählich, indem Kohlensäure entwich und der gebildete Äther sich in Wasser auflöste. Die so erhaltene farblose wässerige Lösung wurde nach dem Erkalten ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt, wobei sich der Äther in farblosen Kryställchen abschied, die in lufttrockenem Zustande bei 89 bis 90° schmolzen. Im Vacuum über Schwefelsäure gaben diese ein Molecül Krystallwasser ab, worauf sie den constanten Schmelzpunkt 117 bis 118° zeigten. Der Krystallwassergehalt wurde durch folgende Bestimmung ermittelt.

0·5038 *g* Substanz verloren 0·0531 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_3+H_2O$
H_2O	10·56	10·46

Hierauf wurde die vacuumtrockene Substanz der Analyse unterworfen.

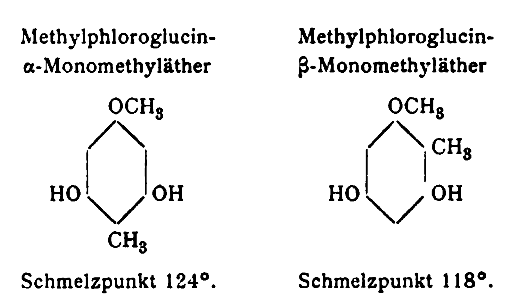
I. 0·2075 *g* Substanz gaben 0·4752 *g* Kohlensäure und 0·1229 *g* Wasser.
II. 0·1805 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2770 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2CH_3(OH)_2OCH_3$
	I	II	
C	62·46	—	62·33
H	6·57	—	6·49
OCH_3	—	20·26	20·13

Während aus diesen Analysenresultaten zu ersehen ist, dass thatsächlich ein Methylphloroglucinmonomethyläther

vorliegt, kommen die gefundenen Schmelzpunkte den von R. Boehm[1] für den Methylphloroglucinäther aus Aspidin angegebenen so nahe, dass an der Identität der beiden Körper kaum gezweifelt werden konnte. Die Sicherstellung derselben war durch die außerordentlich scharfe Charakterisierung des Äthers aus Aspidin durch Boehm sehr erleichtert und gelang vollständig, indem der synthetische Äther die gleichen Farbreactionen gab, namentlich die rothe Spahnreaction und die rein blaue, bald verblassende Eisenchloridreaction. In der Überschrift dieses Abschnittes wurde der vorliegende Körper Methylphloroglucin-β-Monomethyläther benannt, da Weidel[2] für den aus Methylphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure dargestellten isomeren Äther die Bezeichnung Methylphloroglucin-α-Monomethyläther eingeführt hatte. Nachdem inzwischen durch Konya[3] für den α-Äther die Parastellung von Methyl und Methoxyl wahrscheinlich gemacht ist und für den β-Äther sich durch die Darstellung aus der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure die Orthostellung der genannten beiden Gruppen ergibt, so kommen den beiden möglichen Isomeren nachstehende Formeln zu:



Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäuremethylester.

Bei weiterer Behandlung von Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit zwei Molecülen Natriummethylat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung und Aufarbeitung des

---

[1] Ann., 302, 187.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 230.

[3] Ebenda, XXI, 422.

Reactionsgemisches, wie bei der Darstellung der Methylphloroglucincarbonsäure beschrieben, erhält man eine beträchtliche Menge öliger Substanzen, stets aber bleibt ein Theil der Säure unverändert, welcher abermaliger Methylierung zugeführt wurde. Die vereinigten öligen Partien wurden in Äther gelöst und schieden beim Abdunsten desselben zahlreiche kleine Kryställchen ab, welche nach längerem Stehen auf Thonplatten gestrichen und so von den flüssigen Antheilen getrennt wurden. Die Krystalle hatten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 130 bis 132°. Dieser Schmelzpunkt, wie das Resultat einer Methoxylbestimmung:

0·2016 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4418 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3(OH)_2OCH_3COOCH_3$
OCH_3	28·93	29·25

zeigten, dass der von Graetz vorstehend beschriebene Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäureester vorliegt. Zur weiteren Identificierung wurde das Acetylproduct dargestellt, welches den richtigen Schmelzpunkt 76 bis 77° hatte und auch sonst völlig übereinstimmende Eigenschaften besaß.

Die sirupösen Laugen, aus denen der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäureester abgetrennt war, wurden aus den zerstoßenen Thonplatten im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Äther extrahiert und dann durch wiederholtes Schütteln der ätherischen Lösung mit kleinen Mengen von wässerigem Kali in zwei Theile zerlegt, einen kalilöslichen und einen kaliunlöslichen, welche an Quantität annähernd gleich waren.

Filicinsäuremonomethyläther.

Der kalilösliche Antheil wurde aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther extrahiert und blieb nach dem Verdunsten desselben als zäher Sirup zurück, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Bei der Destillation desselben im Vacuum nun sublimierten

reichlich Krystalle, welche bei 194 bis 196° unter einem Drucke von 18 *mm* gleichzeitig mit einer geringen Menge eines flüssigen Productes übergiengen, während zwei Drittel des Ganzen im Destillationskölbchen zurückblieben. Die Krystalle wurden auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Sirup getrennt und dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Dieselben hatten die Form kurzer Prismen und schmolzen bei 205 bis 207°. Die ausgeführte Analyse gab Werte, welche auf einen Methyläther eines Dimethylphloroglucins stimmten.

I. 0·1864 *g* Substanz lieferten 0·4369 *g* Kohlensäure und 0·1209 *g* Wasser.
II. 0·1562 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2204 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

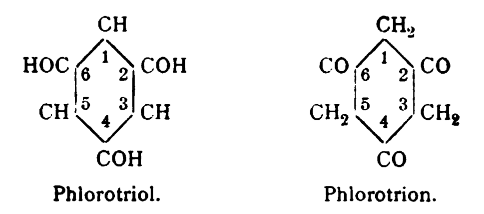
	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9O_2(OCH_3)$
	I	II	
C	63·92	—	64·29
H	7·21	—	7·14
OCH_3	—	18·62	18·45

Da nun einerseits die beiden möglichen isomeren Methyläther des sym. Dimethylphloroglucins bekannt sind und bei 101°, respective 147° schmelzen, anderseits aber der gefundene Schmelzpunkt dem von R. Böhm für den Methyläther der Filicinsäure, welche das *gem*-Dimethylphloroglucin ist, gefundenen (208°) sehr nahe kommt, ist wohl anzunehmen, dass der Filicinsäuremonomethyläther vorliegt. Ob dieser schon bei der Alkylierung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht und in dem kalilöslichen Sirup vorhanden ist, oder ob er erst bei der Destillation des letzteren gebildet wird, muss natürlich dahingestellt bleiben.

Der kaliunlösliche Antheil des Reactionsproductes bildete nach dem Abdestillieren des Äthers einen dünnflüssigen Sirup, welcher trotz der verschiedensten Reinigungsversuche keine brauchbaren Analysenzahlen gab, wohl aber durch Verseifen mit überschüssigem Kali oder mit concentrierter Schwefelsäure in Tetramethylphloroglucin übergeführt werden konnte. Nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte überdies ein Theil des Sirups zu einem Brei von Krystallen, welche nach einmaligem Um-

krystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 63°, sowie den Methoxylgehalt des Tetramethylphloroglucinmethyläthers zeigten. Dieser Körper verdankt jedenfalls sein Entstehen der Abspaltung von Kohlensäure aus der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure und ist das Product der vollständigen Methylierung des entstandenen Monomethyläthers.

Wie aus den vorstehenden Mittheilungen zu ersehen, gestaltet sich die angewendete Nomenclatur in der Phloroglucingruppe ziemlich compliciert, und auch die von Beilstein und Richter (Lexikon der Kohlenstoffverbindungen) in Anwendung gebrachte Bezeichnungsweise lässt an Kürze und Prägnanz sehr viel zu wünschen übrig. Bei der Ausdehnung der Literatur der Phloroglucinderivate möchten wir, unbeschadet der officiellen Nomenclatur, welche daneben bestehen kann, aus rein praktischen Gründen folgende Bezeichnung vorschlagen. Das Phloroglucin der Enolform nennen wir Phlorotriol, das der Ketonform Phlorotrion. Die beiden möglichen Zwischenformen könnte man durch Phlorodion-ol, respective Phlorodiol-on bezeichnen. Weiterhin wäre zur genauen Bestimmung der Configuration bei den Zwischenformen nur die Stellungszahl vor der einmal vorkommenden Keton- oder Hydroxylgruppe nothwendig. Um entsprechend der modernen Zählweise die Substitution durch die Methylgruppe ausdrücken zu können, sollen die Hydroxyl- und entsprechend die Carbonylreste die Stellung 2, 4, 6 besitzen



Phlorotriol. Phlorotrion.

Es entfällt dadurch die unterscheidende Bezeichnung der am Sauerstoff oder am Kohlenstoff haftenden Methylgruppe. Diese Unterscheidung ergiebt sich vielmehr direct aus der Ortsangabe. Wie sich die Sache dann gestaltet, möchten wir an einzelnen Beispielen demonstrieren.

Name	Formel	Bezeichnung
I. Monomethylphloroglucin	CH_3; OH, OH; OH	1-Methyl-Phlorotriol
II. Dimethylphloroglucin	CH_3; OH, OH; CH_3; OH	1, 3-Dimethyl-Phlorotriol
III. Filicinsäure	O, $(CH_3)_2$; OH; OH	1,1-Dimethyl-Phlorodiol-6-on
IV. Isomere Monomethyläther des Methylphloroglucins α von Weidel	CH_3; OH, OH; OCH_3	1, 4-Dimethyl-Phlorotriol
β von Boehm (Synthese von Wenzel)	CH_3; OH, OCH_3; OH	1, 2-Dimethylphlorotriol
V. Phloroglucincarbonsäure	OH, OH; COOH; OH	Phlorotriol-5-Säure
VI. Methylphloroglucincarbonsäure	CH_3; OH, OH; COOH; OH	1-Methyl-Phlorotriol-5-Säure

VII.	Dimethylphloroglucincarbonsäure	1, 3-Dimethyl-Phlorotriol-5-Säure
VIII.	Tetramethylphloroglucin	1, 1, 3, 3-Tetramethyl-Phlorodion-6-ol
IX.	Dessen Methyläther	1, 1, 3, 3, 6-Pentamethyl-Phlorodion-6-ol
X.	Pentamethylphloroglucin	1, 1, 3, 3, 5-Pentamethyl-Phlorodion-6-ol
XI.	Dessen Methyläther	1, 1, 3, 3, 5, 6-Hexamethyl-Phlorodion-6-ol
XII.	Hexamethylphloroglucin	1, 1, 3, 3,5, 5-Hexamethyl-Phlorotrion

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1901

Der Vorsitzende, Herr Prof. E. Sueß, verliest eine an die Classe gelangte Einladung des Vereines der Geographen in Wien zu einer am 17. d. M. abzuhaltenden Trauerfeier für sein verstorbenes Mitglied, Prof. Dr. Wilhelm Tomaschek, w. M. der kaiserl. Akademie.

Das Owens College in Manchester übersendet eine Einladung zu der am 12. März 1902 stattfindenden Jubelfeier seines fünfzigjährigen Bestandes.

Herr E. Oekinghaus in Königsberg übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die mathematische Statistik in allgemeinerer Entwickelung und Ausdehnung auf die Statistik der Bevölkerungsbewegung«.

Herr Dr. Bronislaus Georg Sabat in Lemberg übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit dem Motto: »Memento semper rebus in arduis aequam servare mentem«.

Das w. M. Herr Prof. R. v. Wettstein überreicht folgende drei im botanischen Museum der Wiener Universität ausgeführte Arbeiten:

I. »Über den Bau und die Aufblühfolge der Rispen von *Phlox paniculata*«, von Herrn Dr. R. Wagner.

II. »Bearbeitung der von O. Simony 1898 und 1899 in Südarabien, auf Socotra und den benachbarten Inseln gesammelten Flechten«, von Herrn Prof. Dr. J. Steiner.

III. Vergleichende Untersuchungen über Farnprothallien; I. Reihe, von Herrn Dr. Anton Jakowatz.

Das w. M. Herr Hofrath Franz Steindachner übergibt die Bearbeitung der während der dritten und vierten Tiefsee-Expedition im östlichen Mittelmeer und in der Adria 1893, 1894 gesammelten Polychaeten des Grundes von dem c. M. Herrn Dr. Emil v. Marenzeller.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Dr. J. Wiesner erstattet auf Grund von an ihn gelangten Mittheilungen des Herrn Professor Palla in Graz einen Bericht über die Ergebnisse der von dem Genannten mit Unterstützung der kaiserl. Akademie nach Buitenzorg (Java) unternommenen wissenschaftlichen Reise.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Constitution des Chitins«, von Dr. S. Fränkel und Dr. Agnes Kelly.

Herr Hofrath Lieben überreicht ferner zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Über die Alkylierung des Pyrogallols und einige Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers«, von Herrn Wilhelm Hirschel.

II. »Über Brasilin und Hämatoxylin« (VII. Mittheilung), von den Herren J. Herzig und J. Pollak.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Indian Plague Commission, Minutes of Evidence. London, 1900—1901. 4°. (Vol. I, II, III.) — Indices to the Evidence, also Glossary, Maps, and Summary of the Report and Appendices. London, 1901. 4°. (Vol. IV.) — Report with Appendices and Summary. London, 4°. (Vol. V.)

Middendorp, H. W., Dr., L'Étiologie de la Tuberculose suivant le Professeur Dr. Robert Koch et sa méthode curative. Paris, 1901. 8°.

Universität in Basel, Akademische Schriften, 1900—1901.

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1901.

Erschienen: Berichte der Commission für oceanographische Forschungen. VII. Reihe.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt das im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Druckwerk »Alexandrette« vor.

Ferner legt der Secretär folgende eingelangte Abhandlungen vor:

I. »Binäranalyse unseres Raumes«, von Herrn Prof. Emil Waelsch in Brünn.

II. »Erdbewegung und Äther«, von Herrn Prof. Dr. Egon v. Oppolzer in Innsbruck.

III. »Die dinarisch-albanesische Scharung«, von Herrn Prof. J. Cvijić.

Das w. M. Herr Zd. H. Skraup überreicht zwei Abhandlungen; die eine von Prof. v. Hemmelmayer ist im Laboratorium der Grazer Landes-Oberrealschule, die andere von Dr. Kudernatsch im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführt.

I. »Über das Ononin« (I. Mittheilung), von F. v. Hemmelmayer.

II. »Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten«, von Dr. R. Kudernatsch.

Das c. M. Herr Hofrath E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k.

Technischen Hochschule in Graz von Herrn Prof. Fr. Emich, betitelt: »Notizen über die Lackmusseide«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung »Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung des Herrn Dr. H. Mache vor: »Über die Zerstreuung der Elektricität in abgeschlossener Luft.«

Derselbe legt ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. F. v. Lerch vor: »Über die Abhängigkeit der Polarisation von Stromdichte und Temperatur«.

Herr Prof. Dr. Paul Czermak in Innsbruck übersendet eine Mittheilung über Elektricitätszerstreuung bei Föhn.

Das w. M. Herr Hofrath G. Ritter v. Escherich legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Die zweite Variation der einfachen Integrale«. (V. Mittheilung.)

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Centralbureau der internationalen Erdmessung in Potsdam, Verhandlungen der XIII. allgemeinen Conferenz der internationalen Erdmessung, redigiert von H. G. van de Sande Backhuyzen, 1901; 4°.

Passalsky P., Anomalies magnétiques dans la région des mines de Krivoï-Rog. Odessa, 1901; 4°.

Ryn J. J. L. van, Dr., On the composition of Dutch Butter. London, 1902; 8°.

Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole

von

Adolf Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Über Einwirkung wasserentziehender Agentien oder erhöhter Temperatur auf Glycole liegen nicht wenige Angaben vor, deren allgemeines Resultat in Beilstein's Handbuch[1] dahin zusammengefasst ist, dass unter dem Einfluss der genannten Agentien die Glycole in Aldehyde oder Ketone übergeführt werden. Bei näherer Betrachtung des Thatsachenmateriales sieht man alsbald, dass die vorliegenden Angaben sich überhaupt fast nur auf solche Glycole beziehen, deren Hydroxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die ich im folgenden als 1,2-Glycole oder 1,2-Diole bezeichnen will. Für diese Gruppe von Glycolen ist Beilstein's Angabe ganz richtig, und möchte ich nur hinzufügen, dass dieselbe Reaction auch durch Erhitzen mit verdünnten Säuren hervorgerufen wird. Einer weiteren Verallgemeinerung ist jedoch diese Regel nicht fähig; sie wird unrichtig, wenn man sie auf andere als 1,2-Glycole anwenden will. Vielmehr ist es nothwendig, die Einwirkung verdünnter Säuren auf 1,3-, 1,4-, 1,5-Glycole etc. besonders zu betrachten, da sich herausgestellt hat, dass gerade die relative Stellung der beiden Hydroxylgruppen für das Resultat der Einwirkung in erster Linie maßgebend ist.

Die Einwirkung des Wassers auf Alkylendichloride oder -dibromide ist je nach der Menge des Wassers und je nach der

[1] 3. Aufl., I, 259.

Temperatur verschieden. Bei Anwendung eines beträchtlichen Wasserüberschusses (damit die entstehende Haloidsäure möglichst verdünnt werde) und einer Temperatur, die nicht höher ist als nothwendig, damit Einwirkung erfolgt, erhält man als Hauptproduct Glycol;[1] bei weniger Wasser und hoher Temperatur werden dieselben Producte erhalten, die aus den entsprechenden Glycolen entstehen und die sich in kleinerer Menge als Begleiter des Glycols auch schon bei niedrigerer Temperatur zu bilden pflegen. Aus Alkylen- 1, 2-dichloriden oder -dibromiden erhält man daher wie aus den entsprechenden Glycolen, die wohl auch als Zwischenproducte entstehen, Aldehyde oder Ketone.

1, 2-Diole.

Äthandiol $CH_2OH.CH_2OH$ wird durch Chlorzink bei 250° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd (letzterer entsteht offenbar durch secundäre Wirkung) übergeführt, gibt, mit Wasser allein auf 200 bis 210° erhitzt, Acetaldehyd.[2] Ebenso gibt Äthylendibromid, mit Wasser auf 150 bis 170° erhitzt, Acetaldehyd.[3]

Propan-1,2-diol $CH_3.CHOH.CH_2OH$ gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 190° Propionaldehyd und Aceton.[4] Propionaldehyd soll auch durch Chlorzink, durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser auf 215 bis 220° oder durch Einwirkung 50procentiger Schwefelsäure sich bilden.[5]

Desgleichen gibt Propan-1,2-dichlor oder -dibrom mit Wasser, mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd oder Silberoxyd, hoch erhitzt Propionaldehyd oder Aceton oder beides.[6]

Propan-1,2-diol (2-Methyl) $(CH_3)_2.C(OH).CH_2OH$ gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° Isobutyraldehyd,[7]

[1] Niederist, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss., II. Abth., 74, S. 273 (1876); 78, S. 541 (1878); 86, S. 1132 (1882).

[2] Nevole, s. Beilstein, I, 260.

[3] Carius, Liebig's Ann., 131, S. 173.

[4] Flavitzky, s. Beilstein, I, 261.

[5] Flavitzky, Linnemann, s. Beilstein, I, 261.

[6] Eltekow, Linnemann, Niederist, Beilstein und Wiegand, s. Beilstein, I. S. 149 und 171.

[7] Nevole, s. Beilstein, I, 262.

der auch aus dem entsprechenden Dibromid durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd, sich bildet.[1]

Butan-2,3-dibrom $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$ gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf 140 bis 150° erhitzt, Methyläthylketon.[2]

Butan-3,4-diol (2-Methyl) $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_2OH$ gibt mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon.[3]

Butan-3,4-dibrom(2-Methyl)$(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_2Br$, sowie das analoge Dichlorid geben beim Kochen mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol Methylisopropylketon (wie ich vermuthe auch Isovaleraldehyd), ferner durch Abspaltung von 2HBr oder 2HCl Isopropylacetylen.[4]

Butan-2,3-diol (2-Methyl) $(CH_3)_2.COH.CHOH.CH_3$ gibt mit Phosphorpentoxyd oder beim Erhitzen auf 220° Methylisopropylketon.[5]

Butan-2,3-dibrom (2-Methyl) $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$ gibt beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf 150° Methylisopropylketon.[6]

Dasselbe Dibromid, sowie das analoge Dichlorid geben auch beim bloßen Kochen mit Wasser Methylisopropylketon.[4]

Butan-1,2-dibrom (2-Methyl) $CH_2Br.C(CH_3)Br.CH_2.CH_3$ gibt beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd Methyläthylacetaldehyd.[7]

Pentan-2,3-dibrom $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$, sowie das analoge Dichlorid geben beim Kochen mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol Methylpropylketon oder Diäthylketon, wahrscheinlich beide Ketone zugleich.[4]

---

[1] Linnemann, Eltekow, Beilstein, I, 174.

[2] Eltekow, Beilstein, I, 174.

[3] Flavitzky, Beilstein, I, 263.

[4] Froebe und Hochstetter, aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit.

[5] Eltekow, Beilstein, I, 264.

[6] Eltekow, Beilstein, I, 177.

[7] Ipatjew, Beilstein, Ergb., 46.

Butan-2,3-diol (2,3-dimethyl), d. i. Pinakon $(CH_3)_2$. $COH.COH(CH_3)_2$ gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Pinakolin $(CH_3)_3 : C.CO.CH_3$. Das dem Pinakon entsprechende Dibromid gibt beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf 140 bis 150° gleichfalls Pinakolin.[1]

Pentan-1,2-dibrom (2-Methyl) $CH_2Br.C(CH_3)Br.CH_2.CH_2.CH_3$ gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf 140° erhitzt, Methylpropylacetaldehyd.[2]

Pentan-2,3-dibrom (2-Methyl) $(CH_3)_2.CBr.CHBr.C_2H_5$ gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf 140° erhitzt, Äthylisopropylketon.[3]

Hexan-3,4-diol (3,4-dimethyl) $C_2H_5.C(CH_3)OH.C(CH_3)OH.C_2H_5$ gibt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, das Pinakolin $C_2H_5.C(CH_3)_2.CO.C_2H_5$.[4]

Octan-4,5-diol (4,5-dimethyl) $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.C(CH_3)OH.CH_2.CH_2.CH_3$ gibt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, das Pinakolin $C_{10}H_{20}O$.[5]

Octan-4,5-diol (3,4,5,6-tetramethyl) $C_2H_5.CH(CH_3).C(CH_3)OH.C(CH_3)OH.CH(CH_3).C_2H_5$ gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Pinakolin $C_{12}H_{24}O$.[6]

Aus vorstehendem ergibt sich, dass die 1,2-Diole durch Einwirkung von Chlorzink, Phosphorpentoxyd, verdünnten Säuren oder auch von Wasser allein bei hoher Temperatur ausnahmslos in Aldehyde oder Ketone oder in beide zugleich übergeführt werden. Der Hergang vollzieht sich so, als ob ein an C neben Hydroxyl gebundenes H mit einem an das Nachbar-C gebundenen OH platzwechseln würde, wodurch zwei OH an demselben C zusammentreffen und Wasser bilden, während eine CO-Gruppe entsteht. Gerade die Wasserbildung dürfte für den Eintritt der Reaction von maßgebender Bedeutung sein, z. B.:

[1] Eltekow, Beilstein, I, 178.

[2] Ipatjew, Beilstein, Ergb., 47.

[3] Ipatjew, Beilstein, Ergb., 46.

[4] Lawrinowitsch, Beilstein, I, 266; Herschmann, Beilstein, Ergänzungsband 92.

[5] Friedel, Beilstein, I, 266.

[6] Wislicenus, Beilstein, I, 266.

$$CH_3.CHOH.CH_2OH = CH_3.CH_2.CH(OH)_2 = \\ = CH_3.CH_2.CHO + H_2O$$

$$CH_3.CHOH.CH_2OH = CH_3.C(OH)_2.CH_3 = \\ = CH_3.CO.CH_3 + H_2O.$$

Wollte man die auf den ersten Blick vielleicht einfacher erscheinende Annahme machen, dass die Wasserbildung und -Abspaltung zwischen einem Hydroxyl und dem H, das dem anderen Hydroxyl angehört, statthat, so wäre nicht die Bildung von Aldehyd oder Keton, sondern die von einem Oxyd zu erwarten, und zwar umso sicherer, als diese den 1, 2-Diolen entsprechenden Oxyde nicht nur existenzfähige, sondern sehr stabile Verbindungen sind, die bekanntlich aus den Glycolchlorhydrinen erhalten werden. Dass in keinem einzigen Falle durch Wirkung verdünnter Säuren oder von Wasser bei hoher Temperatur auf 1, 2-Diole ein Oxyd entsteht, spricht für die oben ausgesprochene Auffassung der Reaction.

Diejenigen 1, 2-Diole, in welchen die an die Hydroxyle gebundenen C gar nicht an Wasserstoff, sondern nur an Kohlenstoff geknüpft sind (Pinakone), bilden keine Ausnahme von der Regel. Sie bilden unter dem Einflusse verdünnter Säuren keine Oxyde, sondern Ketone (gewöhnlich Pinakoline genannt) gerade wie andere 1, 2-Diole, nur mit dem einzigen, allerdings nicht unwesentlichen Unterschied, dass ein neben Hydroxyl an C gebundenes Alkyl[1] (in Ermangelung eines Wasserstoffatoms) mit dem an das Nachbar-C gebundenen OH Platz wechselt.

Ähnlich wie die 1, 2-Diole beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren Aldehyde oder Ketone liefern, stellt sich dieselbe Reaction auch bei den ihnen entsprechenden Dichloriden oder Dibromiden ein, besonders wenn dieselben mit Wasser auf höhere Temperatur erhitzt werden.

Es ist oben erwähnt worden, dass beim Kochen des Butan-3, 4-dichlor (2-Methyl), d. i. Isopropyläthylendichlorid,

[1] Ob jedes Alkyl die für einen solchen Austausch erforderliche Beweglichkeit besitzt, müssen Versuche entscheiden, deren Ausführung im Gange ist.

mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol und Methylisopropylketon auch Isopropylacetylen entsteht. Es scheint mir keineswegs ausgeschlossen, dass derlei Kohlenwasserstoffe auch aus Glycolen durch eine weitergehende Reaction unter Abspaltung von $2H_2O$ sich bilden können.

1,4- und 1,5-Diole.

Derartige Glycole kennen wir bisher überhaupt nur wenige.

Pentan-1,4-diol $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2OH$ gibt beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure oder mit 60procentiger Schwefelsäure auf 100° das Anhydrid $C_5H_{10}O$.[1]

Pentan-1,5-diol $CH_2OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ gibt, mit 60procentiger Schwefelsäure auf 100° erhitzt, das Anhydrid $C_5H_{10}O$.[2]

Hexan-1,5-diol $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ gibt beim Erwärmen mit 60procentiger Schwefelsäure das Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$.[3]

Da, wie ersichtlich, nur wenige derartige Glycole bekannt und in ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren geprüft, auch die dabei entstehenden Producte nur wenig untersucht sind, habe ich die Herren Froebe und Hochstetter in meinem Laboratorium veranlasst, das schon angeführte Pentan-1,4-diol und das Hexan-1,5-diol, sowie die daraus hervorgehenden Anhydride etwas genauer zu untersuchen. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den schon vorliegenden Angaben, dass die Anhydride $C_5H_{10}O$ und $C_6H_{12}O$ den Charakter von Oxyden, und zwar von 1,4-, respective 1,5-Oxyden haben, dass sie aus den genannten Glycolen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, anderseits auch aus den den Glycolen entsprechenden Dichloriden und Dibromiden durch Kochen mit Wasser (neben den Glycolen) hervorgehen, und dass sie endlich durch concentrierte Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure wieder in die selbigen Dichloride oder Dibromide übergeführt werden, während sie der Behandlung mit Wasser widerstehen.

[1] Perkin, Freer, ferner Lipp, s. Beilstein, I, S. 263 und 309.

[2] Demjanow, Beilstein, I, 309.

[3] Lipp, Beilstein, I, 309.

Wenn auch das vorliegende experimentelle Material nur klein ist, ist es in diesem Falle vielleicht erlaubt zu generalisieren und auszusprechen, dass, sowie die 1, 2-Diole Aldehyde oder Ketone geben, die 1, 4- und 1, 5-Diole beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ringschließung 1, 4- und 1, 5-Oxyde liefern. Der Hergang bei der Reaction kann entweder der sein, dass ein Hydroxyl mit dem Wasserstoff des anderen Hydroxyles sich als Wasser abspaltet und der Sauerstoff des anderen Hydroxyles die Ringschließung herstellt, oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, dass hier wie in so vielen anderen Fällen die Wirkung der verdünnten Säure dahin geht, ein Hydroxyl mit einem an das Nachbar-C gebundenen H als Wasser abzuspalten, wodurch ephemer ein ungesättigter Alkohol entsteht, und dass an die Stelle der doppelten Bindung sich das andere Hydroxyl mit seinem H und mit einer Valenz seines O anlagert, so dass ein gesättigtes ringförmiges Oxyd daraus hervorgeht, z. B.:

```
      CH2—CH2                  CH—CH2                  CH2—CH2
     /      \                 //↑     \               /      \
CH3.CHOH     CH2  →  CH3.CH  |      CH2  →  CH3.CH        CH2
            /                ↑  \  /                  \      /
          HO                 |   HO                       O

      CH2—CH2                  CH—CH2                  CH2—CH2
     /      \                 //↑     \               /      \
CH3.CHOH     CH2  →  CH3.CH  |      CH2  →  CH3.CH        CH2
            /                ↑     /                  \      /
       HO—CH2                | HO—CH2   .              O——CH2
```

Die Bildung der 1, 4- und 1, 5-Oxyde aus den Glycolen erfolgt zwar minder leicht, ist aber ganz analog der Bildung der Lactone aus den 1, 4- und 1, 5-Oxysäuren, und kann der Hergang bei Bildung der Lactone ebenso gedeutet werden.[1]

[1] Auch die Bildung der Pyrazoline aus den isomeren Ketazinen durch Wirkung verdünnter Säuren lässt sich als ein der Bildung der obigen Oxyde aus den präsumierten isomeren ungesättigten Alkoholen analoger Vorgang auffassen:

```
           N—N                          NH—N
         //↑   \\                      /    \\
(CH3)2.C        C.CH3  →  (CH3)2.C          C.CH3
       ↑       /                   \        /
       :  HH2C                      CH2
```

1, 3-Diole.

Viel complicierter und mannigfaltiger als bei den 1, 2-, den 1, 4- oder 1, 5-Diolen verläuft die hier in Betracht gezogene Reaction bei den 1, 3-Diolen. Von solchen Glycolen waren bis zu den in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten nur sehr wenige bekannt, und auch von diesen war das Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser nicht untersucht. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die neu entdeckten 1, 3-Diole, soweit ihr Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bisher untersucht worden ist:

I. Glycol aus Isobutyr- und Formaldehyd $(CH_3)_2.C.(CH_2OH)_2$ liefert[1] beim Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure auf 200° ein bei 93° siedendes Gemenge von Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon, und ferner ein bei 180° siedendes Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$.

II. Glycol aus Acet- und Propionaldehyd $CH_3.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$ liefert,[2] mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt, ein Product, das wahrscheinlich Methyläthylacetaldehyd ist, und ferner ein bei 180 bis 185° siedendes Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$.

III. Glycol aus Isobutyraldehyd, respective -Aldol $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ liefert[3] ein bei 120 bis 122° siedendes einfaches Oxyd $C_8H_{16}O$ und ein bei 260 bis 262° siedendes Doppeloxyd $C_{16}H_{32}O_2$.

IV. Glycol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd. Ihm kommt wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ zu, doch ist es möglich, dass mit diesem Glycol zugleich das isomere $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH(CH_2OH).CH(CH_3)_2$ entsteht und dem obigen beigemischt ist. Dieses vielleicht nicht ganz einheitliche Glycol liefert[4] einen bei 112° siedenden Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, ein bei 140° siedendes Oxyd $C_9H_{18}O$,

[1] Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, 21, S. 301.

[2] Schmalzhofer, daselbst, 21, S. 671.

[3] Fossek, Monatshefte für Chemie, 4, S. 671; Franke, daselbst, 17, S. 85.

[4] Löwy und Winterstein, daselbst, 22, S. 398.

ein bei 175° siedendes Product, das wahrscheinlich ein isomeres Oxyd $C_9H_{18}O$ darstellt, und endlich ein bei 240° siedendes Doppeloxyd $C_{18}H_{36}O_2$.

V. Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd $C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH$ liefert,[1] neben durch Spaltung entstehendem Benzaldehyd, Methylhydrozimmtaldehyd $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CHO$.

VI. Glycol aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd $C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ liefert[2] einen bei 182 bis 183° siedenden Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$ und ein bei 135° sub 15 *mm* siedendes krystallinisches Formal des obigen Glycols

```
  O—CH.C6H5
 /    \
CH2    C(CH3)2.
 \    /
  O—CH2
```

Die vorstehend mitgetheilten Resultate machen auf den ersten Blick den Eindruck so großer Verschiedenartigkeit, dass sie sich jeder Regel und jedem theoretischen Deutungsversuch zu entziehen scheinen. Immerhin kann eine Thatsache von theoretischem Interesse hier gleich hervorgehoben werden. Während man bisher gewohnt war, die Bildung eines Alkyloxydes aus zwei Molecülen Alkohol unter Austritt von Wasser als charakteristisch für die einwertigen Alkohole und anderseits die Bildung eines Alkylenoxydes aus nur einem Molecüle zweiwertigen Alkohols als für die letzteren charakteristisch zu betrachten, erweisen die 1,3-Diole sich als fähig, unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure Doppeloxyde zu liefern, die aus zwei Molecülen Glycol unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser hervorgehen. Von den Alkyloxyden, denen sie als neutrale, schwer angreifbare Körper sich anschließen, unterscheiden sich die Doppeloxyde, insofern sie ringförmige Gebilde sind. Ihre Constitution ist wohl im einzelnen noch nicht genau festgestellt, aber ihre Oxydnatur steht

[1] Hackhofer, daselbst, 22, S. 95.

[2] Reik, daselbst, 18, S. 598.

außer Zweifel. So dürfte z. B. dem Doppeloxyd, das aus dem dem Isobutyraldol entsprechenden Pentan-1,3-diol (2,2,4-trimethyl) hervorgeht, eine der zwei folgenden Formeln zukommen:

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2.CH.CH.C(CH_3)_2.CH_2 \\
\qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\
\qquad\qquad\;\; O \qquad\qquad\; O \\
\qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\
\qquad\qquad\;\; CH_2.C(CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2
\end{array}
$$

oder

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2.C.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2 \\
\qquad\quad\; | \qquad\qquad\qquad\; | \\
\qquad\quad\; O \qquad\qquad\qquad O \\
\qquad\quad\; | \qquad\qquad\qquad\;\; \diagdown \\
\qquad\quad\; CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2
\end{array}
$$

Dem Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$ aus dem Glycol $(CH_3)_2.C.(CH_2OH)_2$, das aus Isobutyr- und Formaldehyd hervorgeht, kommt wohl ohne Zweifel die Formel

$$
\begin{array}{l}
CH_2.C(CH_3)_2.CH_2 \\
| \qquad\qquad\qquad\; | \\
O \qquad\qquad\qquad O \\
| \qquad\qquad\qquad\; | \\
CH_2.C(CH_3)_2.CH_2
\end{array}
$$

zu, da es bei Oxydation Dimethylmalonsäure und anderseits durch successive Behandlung mit Bromwasserstoff, dann Wasser das ursprüngliche Glycol liefert.

Solche Doppeloxyde werden aus allen 1,3-Diolen erhalten, mit Ausnahme der aromatischen, für welche ihre Bildung noch nicht nachgewiesen ist.

Neben den Doppeloxyden entstehen aber stets auch Verbindungen, denen im Vergleich zu jenen das halbe Moleculargewicht zukommt. Für deren Entstehung und Constitution wage ich nur mit einiger Reserve den folgenden Versuch einer Interpretation, über dessen Richtigkeit weitere Versuche entscheiden sollen.

Man muss, wie mir scheint, vor allem zwischen solchen 1,3-Diolen, bei welchen das zwischen den beiden an Hydroxyle gebundenen C liegende C an Wasserstoff und solchen, bei

denen es nur an Kohlenstoff gebunden ist, unterscheiden. Bei den ersteren macht sich die im Vergleich zu den Alkylen viel größere Beweglichkeit des Wasserstoffatomes in der Weise geltend, dass dasselbe unter dem Einflusse der Säure und der erhöhten Temperatur mit dem benachbarten Hydroxyl seinen Platz austauscht (man kann sich diesen Hergang auch so vorstellen, dass sich erst H mit OH als Wasser abspaltet und sich dann im umgekehrten Sinne wieder anlagert), wodurch vorübergehend ein 1,2-Diol entsteht, welches im Sinne der für 1,2-Diole aufgestellten Regel zur Bildung eines Aldehydes oder Ketons Anlass gibt.

Unter den angeführten 1,3-Diolen befinden sich zwei (nämlich die mit II und V bezeichneten), bei welchen das zwischenliegende C an H gebunden ist. Für diese kann man sich den Verlauf der Reaction in der folgenden Weise denken:

$$\text{II. } CH_3.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3.CH_2.CH(CH_3).CHO \text{ Methyläthylacetaldehyd.}$$

$$\text{V. } C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CHO \text{ Methylhydrozimmtaldehyd.}$$

Bei den übrigen vier 1,3-Diolen ist ein solcher Reactionsverlauf nicht möglich, weil das zwischenliegende C nicht an H, sondern an $(CH_3)_2$ gebunden ist. Bei zweien derselben, nämlich den mit III und IV bezeichneten Glycolen, ist aber die Möglichkeit einer Abspaltung von OH aus Stelle 3 mit H aus Stelle 4 gegeben. Dadurch würde vorübergehend ein ungesättigter Alkohol entstehen, der alsbald durch Anlagerung von OH aus Stelle 1 an die Doppelbindung 3, 4 in ein gesättigtes ringförmiges Oxyd übergehen würde:

$$\text{III. } (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_2.CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2.\underset{\cdot}{C}.CH_2.\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2 \\ \qquad\quad O \text{———} CH_2\end{array}$$

IV. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_2.CH.CH:CH.C(CH_3)_2.CH_2OH \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_2.CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2.$
O————CH_2

Bei derartig constituierten 1,3-Diolen entsteht also kein Aldehyd, noch Keton, sondern, abgesehen von dem Doppeloxyd, ein 1,4-Oxyd, womit alle beobachteten Eigenschaften übereinstimmen. Solche Oxyde liefern weder Oxim, noch Hydrazon und werden von Zinkäthyl nicht angegriffen. Das mit IV bezeichnete Glycol hat den Herren Löwy und Winterstein außer dem bei 140° siedenden Derivat $C_9H_{18}O$, das ich für das vorstehend theoretisch abgeleitete 1,4-Oxyd halte, und außer dem aus zwei Molecülen Glycol hervorgehenden, bei 240° siedenden Doppeloxyd $C_{18}H_{36}O_2$ noch einen bei 112° siedenden Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, der offenbar durch eine weitergehende Wirkung der Schwefelsäure unter Abspaltung von $2H_2O$ aus einem Molecüle Glycol entsteht, und endlich ein bei 175° siedendes Product gegeben, das nicht rein erhalten wurde und vielleicht ein isomeres $C_9H_{18}O$ darstellt.

Betrachten wir nun die Reaction, die an dem mit I bezeichneten, aus Isobutyr- und Formaldehyd aufgebauten Glycol platzgreift. Hier sind die in den vorstehend betrachteten Fällen dargebotenen Möglichkeiten einer Wechselwirkung von Hydroxyl mit einem an ein Nachbar-C gebundenen H ausgeschlossen.

Außer dem aus zwei Molecülen Glycol entstehenden Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$ sind factisch noch Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon aus der Reaction hervorgegangen. Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden isomeren Körper $C_5H_{10}O$, die erfahrungsgemäß aus dem 1,2-Diol $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_2OH$ durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zugleich sich bilden, legt den Schluss nahe, dass sie auch im vorliegenden Falle aus diesem 1,2-Diol hervorgegangen sind, und dass dieses als Zwischenproduct aus dem ursprünglichen 1,3-Diol sich gebildet hat. Der Übergang von

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix} \!\!>\! C_a . C_b \!<\! \begin{matrix} H \\ H \\ OH \end{matrix} \quad \text{in} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C_a . C_b \!<\! \begin{matrix} CH_2OH \\ H \\ OH \end{matrix}$$

ist nun freilich kein einfacher. Man müsste annehmen, dass die an C_a gebundene Gruppe (CH_2OH) gegen ein an C_b gebundenes H, oder was zum selben Ergebnis führen würde, dass zwei an C_a gebundene CH_3-Gruppen, die eine gegen H, die andere gegen OH, die an C_b gebunden sind, ausgetauscht werden, einigermaßen ähnlich wie bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Pinakone

$$\begin{matrix} H_3C \diagdown & & \diagup OH \\ H_3C - & C_a . C_b & - CH_3 \\ HO \diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H_3C \diagdown & & \diagup CH_3 \\ HO - & C_a . C_b & - CH_3 \\ HO \diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

ein an C_a gebundenes CH_3 gegen ein an C_b gebundenes OH ausgetauscht wird. Eine derartige Erklärung ist allerdings sehr hypothetisch und regt den Gedanken an, experimentell zu ermitteln, in welchen Fällen derartige Austausche von kohlenstoffhaltigen Resten gegen H oder OH möglich sind und ob z. B. nur die CH_3-Gruppe, oder ob auch andere schwerere Gruppen, wie CH_2OH oder C_3H_7 etc., ausgetauscht werden können. Ich beabsichtige, diesen Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Einstweilen möchte ich für die Entstehung von Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon aus dem obigen Glycol noch eine andere Erklärungsart anführen, die aber freilich nicht minder hypothetisch ist wie die vorstehende. Man könnte sich nämlich vorstellen, dass unter dem Einflusse der Säure unter Abspaltung von Wasser aus dem Glycol ein Dreierring entsteht, der alsbald unter Anlagerung von Wasser wieder gesprengt wird:

$$\begin{matrix} & C(CH_3)_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2OH & & CH_2OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & C(CH_3)_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & - & CHOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ \diagup \\ CH_2 - CHO \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} & C(CH_3)_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & - & CHOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH(CH_3)_2 \\ & \diagdown \\ HOCH_2 - & CHOH \end{matrix} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \text{Isovaleraldehyd} \\ \text{Methylisopropylketon.} \end{matrix} \right.$$

Wenn wir schließlich das mit VI bezeichnete, aus Benz- und Isobutyr-Aldehyd dargestellte 1,3-Diol und die Reaction,

die es durch verdünnte Schwefelsäure erleidet, ins Auge fassen, so gilt auch hier wie beim Glycol I, dass die Möglichkeit einer Wechselwirkung von Hydroxyl mit einem an ein Nachbar-C gebundenen H ausgeschlossen ist. Ein Reactionsverlauf wie bei den früher betrachteten Glycolen II, V und III, IV ist daher nicht möglich; aber die Reaction verläuft auch ganz anders als für Glycol I. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass in diesem bisher vereinzelten Falle die primäre Alkoholgruppe des Glycols zu einer Abspaltung von Formaldehyd Anlass gibt, welches alsbald mit einem Molecül noch unveränderten Glycols durch Sauerstoffbindung zu einem Formal zusammentritt; der Rest, der von dem Glycol nach Abspaltung des Formaldehydes übrig bleibt, liefert unter Wasseraustritt einen Kohlenwasserstoff. Die folgenden Gleichungen geben ein Bild der Reactionen, die sich unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure theils durch Anlagerung, theils durch Abspaltung von Wasser, theils durch Ätherificierung vollziehen:

VI. $C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH + H_2O =$
$= C_6H_5.CHOH.CH(CH_3)_2 + CH_2(OH)_2$

$$C_6H_5.CHOH.CH(CH_3)_2 - H_2O = C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$$

$$CH_2(OH)_2 + \begin{array}{l} HO.CH.C_6H_5 \\ \quad\diagdown \\ \quad\; C(CH_3)_2 = \\ \quad\diagup \\ HO.CH_2 \end{array}$$

$$= CH_2 \begin{array}{l} \diagup O-CH.C_6H_5 \diagdown \\ \\ \diagdown O-CH_2 \diagup \end{array} C(CH_3)_2 + 2H_2O$$

Fasst man die im vorstehenden dargelegten Versuchsresultate und die daran geknüpften Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, dass die Reaction, welche beim Erhitzen von Glycolen mit verdünnten Säuren oder mit Zinkchlorid oder auch nur mit Wasser bei höherer Temperatur platzgreift,

lediglich von der Constitution der Glycole und insbesondere von der relativen Stellung der beiden Hydroxyle abhängt. Soweit das bisher vorliegende Thatsachenmaterial ein Urtheil erlaubt, lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Die 1, 2-Diole werden in Aldehyde oder Ketone oder in beide nebeneinander übergeführt. Der Vorgang spielt sich so ab, als ob ein Hydroxyl mit einem H, das an das mit dem anderen Hydroxyl verbundene Nachbar-C geknüpft ist, platzwechseln würde, wodurch unter Wasserabspaltung die CO-Gruppe eines Aldehydes oder Ketons entsteht. Von dieser Regel machen auch die Pinakone keine Ausnahme, nur dass in diesem Falle, da die Kohlenstoffatome, an welche die Hydroxyle gebunden sind, nicht an Wasserstoff, sondern nur noch an Kohlenstoff geknüpft sind, nicht Wasserstoff, sondern ein Alkyl gegen Hydroxyl ausgetaucht wird, wodurch ein Keton (Pinakolin) entsteht.

Die den 1, 2-Diolen entsprechenden Dichloride oder Dibromide liefern beim Erhitzen mit Wasser theils Glycole, theils dieselben Producte (Aldehyde, Ketone), welche die Glycole beim Erhitzen mit Säuren liefern.

2. Die 1,4- und die 1,5-Diole werden in ringförmige 1,4- und 1,5-Oxyde übergeführt. Das Gleiche gilt von den entsprechenden Dichloriden und Dibromiden.

3. Die 1,3-Diole liefern, je nach ihrer Constitution, entweder gleich den 1,2-Diolen Aldehyde und Ketone, oder gleich den 1,4-Diolen 1,4-Oxyde; außerdem liefern sie Doppeloxyde, die aus zwei Molecülen Glycol unter Abspaltung von $2H_2O$ hervorgehen und im Vergleich mit den Aldehyden oder einfachen Oxyden das doppelte Moleculargewicht aufweisen. Die Bildung solcher Doppeloxyde ist bisher nur bei den 1,3-Diolen beobachtet worden, und wenn ein fortgesetztes Studium bestätigen sollte, dass andere Glycolgruppen dieselben niemals liefern, so könnte das Auftreten der Doppeloxyde beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure als wertvolles Kriterium zur Erkennung und zur Charakteristik der 1,3-Diole benützt werden.

Aldehyde oder Ketone entstehen dann, wenn das in Stelle (2) befindliche C (von der einen Alkolgruppe als 1 an gerechnet)

mit mindestens einem Wasserstoffatom verbunden ist. Ist dies nicht der Fall und ist aber das an Stelle 4 befindliche C an Wasserstoff gebunden, wodurch eine Abspaltung von H aus 4 mit OH aus 3 möglich ist, so entsteht ein 1,4-Oxyd. Ist auch dies nicht der Fall, so treten Umlagerungen ein, wie sie bei den 1,3-Diolen I und VI beobachtet worden sind, für welche sich derzeit bestimmte Regeln noch nicht aufstellen lassen.

Die vorstehenden Studien, deren Fortsetzung und Ausdehnung auf (1,6)-, (1,7)-Diole etc., ferner auf noch höherwertige Alkohole und überhaupt auf Verbindungen, die mehrere Hydroxyle enthalten, ich beabsichtige, sind, wie mir scheint, geeignet, den Schlüssel zum Verständnis mancher auffälliger Reactionen an die Hand zu geben. So gibt z. B. Salonina[1] an, dass Allylalkohol mit verdünnten Säuren erhitzt in Methyläthylacroleïn und Propylenglycol übergeführt wird. Diese Reaction ist ähnlich wie die vorbeschriebenen Reactionen etwa durch folgende Gleichungen zu erklären:

Allylalkohol		Propylenglycol		Propionaldehyd.
CH_2		CH_3		CH_3
$\cdot\cdot$		$\cdot$		$\cdot$
CH	$\rightarrow$	$CH.OH$	$\rightarrow$	CH_2
$\cdot$		$\cdot$		$\cdot$
CH_2OH		CH_2OH		CHO

Aus dem Propionaldehyd entsteht dann Methyläthylacroleïn. Ich halte es mit Rücksicht auf die oben für 1,2-Diole aufgestellte Regel für wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction auch Aceton entsteht, das Salonina leicht übersehen haben kann.

Auch die Bildung von Milchsäure durch Einwirkung von Kali, von Lävulinsäure durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker, endlich die Bildung der Gährungsproducte dürfte wenigstens theilweise auf Reactionen von der Art, wie sie hier für einfachere Fälle beschrieben sind, zurückzuführen sein.

[1] Bull. soc. chim., 45, p. 247 und 46, p. 816.

Notizen über die Lackmusseide

von

F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Durch die vorliegenden Notizen soll die Mittheilung über den mikrochemischen Nachweis von Alkalien und Säuren,[1] in welcher unter anderem die Lackmusseide als mikrochemisches Reagens empfohlen wurde, in einigen Punkten ergänzt werden.

I.

Beim Gebrauch der blauen Lackmusseide stellte es sich als Übelstand heraus, dass sie, mit größeren Wassermengen zusammengebracht, Alkali verliert, d. h. roth wird und infolge dessen dann zu Täuschungen Anlass geben kann, wenn die neulich empfohlene Tropfengröße von einem Zwanzigstel Milligramm um ein Vielfaches überschritten wird.

Ich versuchte deshalb, für solche Fälle an Stelle der Alkalien andere Mittel zum Neutralisieren des rothen Lackmusfarbstoffes anzuwenden; dabei wurden zunächst mit Kalk- und Barytwasser, sowie mit alkalischen Lösungen von Zink, Aluminium oder Chromoxyd keine befriedigenden Resultate erhalten, indem sich die so erzielte Blaufärbung nicht als genügend »echt« erwies. Als ich hingegen die rothe Lackmusseide einige Stunden in Bleiessig liegen ließ, wurde sie nicht

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 670; Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch., mathem.-naturw. Cl., Bd. CX. Abth. II b, Juni 1901.

nur schön blau, sondern blieb dies auch bei kurzem Auswaschen in der Kälte. Nur durch Kochen oder mehrstündiges Verweilen in fließendem Wasser entstand die violette Übergangsfarbe. Ebenso wurde die rothe Seide rein blau, wenn man sie für einige Tage unter Wasser brachte, in welchem etwas Bleioxyd aufgeschlemmt war.

Die so gewonnene blaue Lackmusseide besitzt gegenüber der mittels verdünnter Lauge dargestellten eine etwas geringere Empfindlichkeit, indem die entschiedene Rothfärbung des Endstückes eines Coconfadens erst bei Anwendung von z. B. einem Milliontel Milligramm Salzsäure oder von zwei Millionteln Milligramm Schwefelsäure deutlich auftritt. Zum mikrochemischen Nachweise schwacher Säuren, welche unlösliche Bleisalze geben, ist sie nicht geeignet, wohl aber kann man sie gegebenenfalls auch als makrochemisches Reagens benützen, wobei ihre fast rein blaue Farbe und große Beständigkeit gegenüber Lösungen zustatten kommen. Die Lichtempfindlichkeit der Bleioxydlackmusseide ist (wie auch die der rothen Lackmusseide, was nachträglich hinzugefügt sei) eine sehr geringe.

II.

Um über die quantitative Zusammensetzung der Lackmusseide Aufschluss zu erhalten, wurden reine unbeschwerte Coconfäden zuerst mit zweiprocentiger Schwefelsäure wiederholt ausgekocht, dann mittels rother Lackmustinctur in bekannter Weise gefärbt und mit Bleiessig gebläut; zugleich wurden die jeweiligen Gewichtszunahmen nach dem Trocknen bei 120° bestimmt. Das nothwendige Auswaschen geschah mit heißem Wasser und wurde nach dem Rothfärben fortgesetzt, bis das Waschwasser blass zwiebelroth (alkalische Reaction des Glases) erschien, nach dem Bläuen aber so lange, als die ablaufende Flüssigkeit noch eine nennenswerte Reaction mit Schwefelwasserstoff zeigte.

So ergaben:

1. 0·2240 *g* ungefärbte Seide ....0·2318 *g* rothe Seide;
2. 0·1447 *g* » » ....0·1507 *g* » » und
   0·1717 *g* blaue Seide.

Rechnet man die Zunahmen als rothen Farbstoff, beziehungsweise als Bleioxyd, so hatten 100 Theile Seide

im Mittel 3·8 Theile Farbstoff
und 18·6 Theile Bleioxyd

aufgenommen.

Die Größe der zweiten Zahl erklärt die geringere Empfindlichkeit der Bleioxydlackmusseide gegenüber der mittels Alkalien gebläuten.

III.

Die Bleioxydlackmusseide ist als mikrochemisches Reagens auf lösliche Sulfide brauchbar. Beispielsweise bewirkte ein Zwanzigstel Milligramm einer 0·4procentigen Lösung von Schwefelnatrium eine deutliche Braunfärbung, wenn man das Ende eines Coconfadens in der seinerzeit angegebenen Weise prüfte. Eine für diesen Zweck noch geeignetere »Bleiseide« erhält man durch mehrtägiges Liegenlassen von ungefärbten Seidenfasern in Bleiessig und (flüchtiges) Auswaschen. Das Reagens gibt noch mit der angegebenen Menge einer 0·2procentigen Schwefelnatriumlösung eine schöne Reaction und ermöglicht daher den Nachweis von

$^{1}/_{10000}$ *mg* Schwefelnatrium
oder $^{1}/_{25000}$ *mg* Schwefel,

der in Form eines löslichen Sulfids vorliegt. Hiebei ist nur hinzuzufügen, dass Schwefelammonium wegen seiner Flüchtigkeit größere Concentrationen erfordert.

Der naheliegende Versuch, die durch Schwefelblei gebräunte Seide als Reagens auf Ozon zu benützen, ergab kein positives Resultat.

IV.

Des weiteren eine kleine Bemerkung, die auf den in der eingangs citierten Mittheilung enthaltenen Satz[1] Bezug hat, welcher lautet: »Anscheinend liegen hier wohl die kleinsten,

---

[1] A. a. O. S. 674.

bisher mittels chemischer Reactionen nachweisbaren Stoffmengen vor«. Hiezu äußerte ein hervorragender Botaniker (welcher jedoch nicht genannt werden will) brieflich das Bedenken: er habe die Empfindung, dass man mittels der Phloroglucin-Salzsäureprobe oder mittels Molisch' Chlorophyllreaction ebenso kleine oder noch kleinere Stoffmengen auffinden könne. Ich halte das letztere für richtig und möchte deshalb den erwähnten Satz in der Weise aufgefasst wissen, dass er sich auf die kleinsten quantitativ festgestellten Mengen beziehe.

V.

Ferner wurde im Anschluss an die Versuche, welche ich auf Wunsch von Herrn Prof. Dr. Oscar Knoblauch[1]-Leipzig unternommen habe, untersucht, ob sich beim Schwefel eine Oxydation durch den Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nachweisen lässt.

Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* Stangenschwefel fein gepulvert, mit Wasser so lange ausgezogen, als es noch saure Reaction annahm und hierauf, ohne erst zu trocknen, sechs Wochen unter einer Glasglocke sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde wieder mit reinstem Wasser extrahiert, durch ein geprüftes Filter filtriert und am Wasserbad eingeengt; der Rückstand reagierte auf Lackmusseide entschieden sauer.

Bei diesen Versuchen kamen lediglich Gefäße aus Platin zur Anwendung. Ob hiebei diesem Metall etwa eine katalytische Wirkung zukommt, muss vorläufig dahin gestellt bleiben, ebenso, ob bei dem Oxydationsprocess primär gerade Schwefelsäure entsteht, deren Reaction (Gipsnadeln) der Verdampfungsrückstand gibt.

VI.

Schließlich soll noch der Überzeugung Ausdruck gegeben werden, dass das der Lackmusseidereaction zugrunde liegende

[1] Knoblauch, Versuche über Berührungselektricität. Z. für physikal. Chemie, *39*, 243.



Princip, Farbreactionen nicht unmittelbar unter dem Mikroskope zu beobachten, sondern die in Frage kommenden Stoffe mittels Gespinstfasern zu fixieren, in der mikrochemischen Analyse noch mancherlei Anwendung finden kann. Wir wollen nur einen Vortheil der Methode hervorheben: Da man durch die Einbettung in die Faser sehr bedeutende Verdünnungen erzielen kann, machen sich z. B. bei den sogenannten schwarzen Niederschlägen oft Farbendifferenzen geltend, welche zur unmittelbaren Unterscheidung von Stoffen dienen können, die in Masse ganz gleich aussehen. So lassen sich einerseits Schwefeleisen und anderseits Schwefelnickel und -Kobalt durch die bekannte grüne Farbe des ersteren noch in Quantitäten unterscheiden, für deren Größe mir vorläufig eine Schätzung fehlt.

Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten

von

Dr. Richard Kudernatsch.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Die in der vorliegenden kurzen Mittheilung beschriebenen Versuche haben kein befriedigendes Ergebnis geliefert. Ich möchte jedoch zwei auffallende Beobachtungen zur Kenntnis der Fachgenossen bringen, da ich von einer Fortsetzung der Arbeit abstehe.

Ich versuchte, zur Darstellung von Derivaten des bisher unbekannten Methylendiamins die Hinsberg'sche Reaction der Darstellung gemischter secundärer Amine mit Hilfe von Benzolsulfochlorid[1] anzuwenden. Dabei zeigte sich, dass Methylenchlorid mit Benzolsulfonäthylamid gar nicht, mit der Natriumverbindung desselben nur bei vollständigem Abschluss von Wasser oder Alkohol reagiert. In diesem Falle entsteht ein Öl, dessen Reinigung mir indessen nicht gelingen wollte, so dass es nicht analysiert wurde. Jedoch wurde durch qualitative Proben die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel festgestellt. In Alkali war es unlöslich, so dass mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass die Verbindung

$$CH_2[N(C_2H_5).SO_2.C_6H_5]_2$$

vorlag.

Bei dem Versuche, das Öl durch fractionierte Destillation im Vacuum zu reinigen, wurde bei 12 bis 13 *mm* Druck

---

[1] Annalen, 265, 178.

zwischen 188 bis 192° das Übergehen eines schwach gelb gefärbten Öls beobachtet, das bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte und sich als reines Phenyldisulfid vom Schmelzpunkte 60° erwies. Der Destillationsrückstand war stark verkohlt und gab an Äther nichts ab. Beim Erwärmen mit Lauge trat nur schwacher Amingeruch auf. Demnach wurde durch den Sauerstoff der Sulfogruppe der Rest des Molecüls zerstört.

Die zweite auffällige Beobachtung war, dass bei der Zersetzung des neuen Reactionsproductes durch concentrierte Salzsäure in der wässerigen Lösung statt des erwarteten Diäthylmethylendiamins nur salzsaures Methylamin nachgewiesen werden konnte. Es gieng also die Methylengruppe unter Aufnahme von Wasserstoff in Methyl über.

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen verwendete Benzolsulfonäthylamid wurde nach Romburgh[1] durch Zusammenbringen von Benzolsulfochlorid mit wässeriger Äthylaminlösung dargestellt. Die Natriumverbindung erhielt ich in seidenglänzenden, feinen, verfilzten Nadeln durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol und Versetzen der heißen gesättigten Lösung mit einer mäßig verdünnten Lösung des Amids in trockenem Äther. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde rasch abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

In 60 *g* der Natriumverbindung (2 Molecüle) wurden mit 12 *g* Methylenchlorid (1 Molecül) im Autoclaven durch 2 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Der Inhalt des Gefäßes bestand sodann aus einem dunklen Öl, in dem Kochsalzkrystalle und etwas kohlige Substanz zu erkennen waren.

Die Reactionsmasse wurde nunmehr mit Äther und verdünnter Lauge aufgenommen und die ätherische Lösung so oft mit geringen Mengen Lauge ausgeschüttelt, bis auf Zusatz von Säure aus der letzteren keine Abscheidung von Benzolsulfonäthylamid mehr erfolgte. Dann wurde mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rück-

[1] Recueil des trav. chim., 3, 13.



stand der Vacuumdestillation unterworfen.[1] Unter 12 bis 13 *mm* Druck gieng bei 188 bis 192° ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Stehen erstarrte. Der Krystallkuchen wurde zerrieben und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von einer geringen Menge flüssig gebliebenen Antheils getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle, farblose Rhomboeder, zeigten schließlich den Schmelzpunkt von 60° C., übereinstimmend mit dem des Phenyldisulfids, dessen Siedepunkt nach Krafft und Vorster[2] unter 15 *mm* Druck bei 191 bis 192° liegt.

Die Analyse bestätigte, dass Phenyldisulfid vorlag.

I. 0·1696 *g* Substanz gaben 0·4072 *g* CO_2 und 0·0788 *g* Wasser.
II. 0·18565 *g* Substanz gaben nach Carius 0·4064 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_6H_5S)_2$
C	65·49	—	66·05
H	5·20	—	4·59
S	—	30·06	29·36

Einwirkung von Salzsäure. Beim Zusammenbringen des rohen Öls mit Salzsäure trat ziemlich starke Erwärmung ein. Es wurde aber noch im Einschmelzrohre durch 2 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt, sodann die wässerige Schicht abgehoben und eingedampft. Bei starker Concentration schieden sich lange farblose Platten ab, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich waren. Daher wurde wiederholt mit unzureichenden Mengen von Platinchlorid versetzt, wobei sich ein Doppelsalz in röthlichgelben feinen Plättchen abschied. Die verschiedenen aufeinander folgenden Fällungen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser übereinstimmend den Schmelz- und Zersetzungspunkt 208° (uncorr.).

[1] Die Destillation wurde vorzeitig unterbrochen, da durch plötzlichen Druckfall in der Wasserleitung Wasser in die Vorlage gelangte.

[2] Berl. Ber., 26, 2815.

Die Analyse ergab, dass Methylaminchloroplatinat vorlag.

0·5378 *g* Substanz gaben 0·0987 *g* CO_2, 0·1522 *g* H_2O und 0·2212 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[CH_3.NH_2HCl]_2PtCl_4$
C	5·01	5·08
H	3·17	2·54
Pt	41·13	41·31

Ein anderes Platindoppelsalz wurde aus den Mutterlaugen nicht mehr erhalten.

Übrigens haben schon Hinsberg und Strupler[1] beobachtet, dass ein analog zusammengesetzter Körper, das Methylen-*o*-Phenylendiamidodibenzolsulfon, durch Salzsäure tiefgreifend zersetzt wird, wobei sie auch Phenyldisulfid erhielten.

[1] Annalen, 287, 225.

Beiträge zur Constitution des Chitins

von

Dr. **Sigmund Fränkel** und Dr. **Agnes Kelly** (Adelaide).

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1901.)

Die Chemie des Chitins ist seit dem Momente in den Vordergrund des Interesses der physiologischen Chemiker getreten, als man die ungeahnte Verbreitung von dem Chitin nahe verwandten Substanzen und Derivaten in verschiedenen thierischen Geweben gefunden und den Nachweis erbringen konnte, dass die Eiweißkörper dem Chitin nahestehende stickstoffhaltige Kohlehydrate als Seitenketten ihres großen Molecüls tragen. Nach dieser Richtung hin verdienen Erwähnung die Untersuchungen von Schmiedeberg über Knorpel,[1] die Abspaltung von Chitosamin oder einem Isomeren desselben aus Eiweiß,[2] ferner die Arbeit von J. B. Leathes,[3] welchem es gelang, aus dem Ovarialmukoide eine Biose zu isolieren, die anscheinend aus Chitosamin und einem stickstoffreien Zucker zusammengesetzt ist, schließlich die Abspaltung des Dichitosamins, Albamin genannt, aus Eiweiß mittels Barythydrat.[4]

Über das Chitin selbst war bis nun nur bekannt, dass es beim Kochen mit rauchender Salzsäure das schön krystallisierende Chitosaminchlorhydrat, ferner etwas Essigsäure und Aceton liefert. Auf Grund dieser Spaltung, welche wir

---

[1] Arch. für exp. Path. und Pharm., Bd. 28.

[2] Leo Langstein, Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 31; Seemann, Inaugur.-Diss. Marburg 1898 und Arch. für Verdauungskrankheiten, Bd. IV.

[3] Arch. für exp. Path. und Pharm., Bd. 43.

[4] S. Fränkel, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX.

Ledderhose verdanken,[1] und der zahlreichen Analysen des Chitins, von verschiedenen Autoren ausgeführt, wurde es von Schmiedeberg[2] als eine α-Acetylacetessigsäureverbindung des Chitosamins aufgefasst, aus welcher nach folgender Gleichung Chitosamin und Essigsäure entsteht.

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 4H_2O = \underset{\text{Chitosamin}}{2(C_6H_{13}NO_5)} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3(C_2H_4O_2)}$$

Diese Formel für Chitin stimmt mit den meisten bekannten Analysen gut überein, und Schmiedeberg meinte, dass diejenigen Präparate, welche weniger C ergaben, als eine solche Formel verlangt, wohl noch ein Molecül Wasser enthalten.

Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass dem Chitin keineswegs die angenommene einfache Zusammensetzung zukommen kann.

Auf dieser Erklärung Schmiedeberg's aber fußen Araki's[3] Erklärungen der Zusammensetzung und des Aufbaues des Chitosans, welches nach folgender Gleichung durch Einwirkung von schmelzendem Kali aus Chitin entstehen soll.

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 2H_2O = \underset{\text{Chitosan}}{C_{14}H_{26}N_2O_{10}} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(C_2H_4O_2)}$$

Aus dem Chitosan wird nun durch Einwirkung rauchender Salzsäure Chitosamin und Essigsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chitosan}}{C_{14}H_{26}N_2O_{10}} + 2H_2O = \underset{\text{Chitosamin}}{2(C_6H_{13}NO_5)} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

gebildet.

Da durch Spaltung mit rauchender Salzsäure in der Hitze nur Endproducte, aber keine Zwischenproducte zu fassen waren, welche uns Aufschlüsse über den Aufbau des Chitins geben konnten, namentlich Aufschlüsse, welche sich darauf beziehen mussten, in welcher Weise die Essigsäuregruppen mit dem stickstoffhaltigen Kohlehydrat, das dem Chitin zugrunde

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 1 und Bd. 2, 213; Bd. 4, 139.

[2] A. a. O.

[3] Araki, Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 20, 498.

liegt, verbunden sind, sahen wir uns veranlasst, das Studium des Chitins nach anderen Methoden aufzunehmen, in der Hoffnung, zu Derivaten zu gelangen, aus denen sich die gewünschten Schlüsse ziehen lassen würden.

Krukenberg[1] gab an, dass sich Chitin in concentrierten Mineralsäuren in der Kälte löst und durch Verdünnung der Lösung mit Wasser wieder unverändert ausgefällt werden kann. Vor ihm hatte Bütschli[2] Untersuchungen nach dieser Richtung angestellt, welcher durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Chitin in der Kälte eine Lösung dieser Substanz erhielt, welche beim Verdünnen mit Wasser nur eine geringe Fällung zeigte. Durch Präcipitieren dieser Lösung mit Alkohol gelangte Bütschli angeblich zu stickstofffreien Zuckern, die im Gegensatze zum Chitin auch keine Jodreaction mehr zeigten. Berthelot[3] erhielt durch Kochen mit Schwefelsäure einen gährungsfähigen Zucker, während Chitosamin nicht gährt. Ledderhose meinte nun, dass Schwefelsäure ähnlich wirke wie Salzsäure, dass aber durch sie aus dem Chitosamin die NH_2-Gruppe abgespalten und so gährungsfähiger Zucker entsteht, was nach unseren heutigen Kenntnissen des Chitosamins ja gar nicht möglich ist.

Wir studierten nun nach mannigfachen Vorversuchen die Spaltung des Chitins mit concentrierter Schwefelsäure in der Kälte und kamen zu durchaus anderen Resultaten, welche ein neues Licht auf den Aufbau des Chitins werfen und welche auch die Resultate der anderen Forscher auf diesem Gebiete erklären.

Experimentelles.

Sorgfältig gereinigtes, fast aschefreies Chitin wurde mit 70 bis 72% Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in fein gepulvertem Zustande etwa durch zwei bis drei Tage behandelt. Die Flüssigkeit färbt sich immer und riecht nach Aceton. Beim Abbrechen des Versuches wurde die Schwefelsäure in etwa die

[1] Zeitschr. für Biologie, Bd. 22.

[2] Dubois, Arch. für Anat. und Physiol., 1874.

[3] Comptes rendus, 47.

fünffache Menge eiskalten destillierten Wassers langsam gegossen und von dem nicht angegriffenen Chitin hierauf abfiltriert. Das Filtrat reducierte alkalische Kupferlösungen, und zwar in allen Versuchen.

Nun wurde die Lösung mit Barythydrat oder Baryumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat erwies sich trotz der neutralen Reaction auch nach dem Erwärmen barythältig, weshalb es nach dem Concentrieren im Vacuum mit Ammoniumcarbonat alkalisch gemacht wurde. Vom Baryumcarbonat wurde wiederum abfiltriert und das Filtrat neuerdings im Vacuum eingeengt. Die Flüssigkeit enthielt nunmehr Spuren von Baryt und Kalk.

Die klare, schwach gefärbte Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volum 96% Alkohol versetzt, wobei eine starke Fällung entstand (Fraction I). Das Filtrat wurde mit drei Volum Alkohol gefällt (Fraction II). Das Filtrat wurde nun mit Äther, und zwar mit dem halben Volum versetzt, wobei ein leichtes Präcipitat ausfiel (Fraction III). Die alkoholisch-ätherische Lösung wurde sich selbst überlassen, und es setzte sich beim längeren Stehen am Boden eine viscöse Masse ab (Fraction IV). Die darüberstehende alkoholisch-ätherische Lösung wurde nun verdunstet und der Rückstand krystallisierte (Fraction V).

Dieselbe krystallisierende Substanz, Fraction V, erhielten wir bei weiteren Versuchen in der Weise, dass wir die Lösung der Spaltungsproducte des Chitins, nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt, mit Methylalkohol fällten. Es wurden auf ein Volum Flüssigkeit vier Volum absoluten Methylalkohols verwendet, das Filtrat mit dem gleichen Volum Äthylalkohol gefällt; bei vorsichtigem Zusatz von Äther zum Filtrate nach der Fällung mit Äthylalkohol fiel vorerst eine Schmiere aus, nach Zusatz von mehr Äther zum Filtrat krystallisierte die Substanz heraus.

Diese Substanz (Fraction V der ersten Versuchsreihe) wurde aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die schön in millimeterlangen Nadeln krystallisierende Substanz reagiert neutral, gab beim Zusammenbringen mit Mineralsäuren keine Salze, reducierte Kupferoxyd in alkalischer

Lösung kräftig, gab aber kein Phenylhydrazinderivat beim Kochen ihrer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin.

Sie ist leicht löslich in Wasser, in reinem Zustande ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in letzterem. Unlöslich in Äther.

Der Schmelzpunkt der Verbindung war nicht scharf, bei 190° schmolz sie unter Zersetzung.

Die Elementaranalyse der aus Methylalkohol umkrystallisierten, bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·1552 *g* gaben $V = 8·99$, $t = 19·8$, $B = 766$, d. i. 0·0107 *g* N oder 6·64% N.

II. 0·1848 *g* gaben 0·2950 *g* CO_2 und 0·1174 *g* H_2O, entsprechend 43·50% C und 7·03% H.

III. 0·1842 *g* gaben 0·2942 *g* CO_2 und 0·1177 *g* H_2O, entsprechend 43·65% C und 7·11% H.

IV. 0·1552 *g* gaben $V = 9·23$, $t = 24·4$, $B = 766$, entsprechend 6·66% N.

In 100 Theilen:

	Für Monoacetylchitosamin berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	43·44	43·50	43·65
H	6·78	7·03	7·11
N	6·34	6·64	6·66

Da die Elementaranalysen auf ein acetyliertes Chitosamin hinwiesen, wurde eine Acetylbestimmung nach Wenzel[1] ausgeführt.

Sie ergab folgendes Resultat:

0·3190 *g* Substanz gaben 0·0649 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

Berechnet für Monoacetylchitosamin	Gefunden
19·45	20·35

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, S. 659.

Die Drehungsbestimmung der Substanz wurde mit dem großen Lippich'schen Polarisationsapparat ausgeführt und ergab folgende Werte:

0·3725 *g*, in 20 cm^3 Wasser gelöst, zeigten 0·78° Rechtsdrehung im 1 *dm*-Rohr. Berechnet für $\alpha_D = +41 \cdot 86°$.

Das Resultat der Elementaranalysen, sowie das der Acetylbestimmung war nur dahin zu deuten, dass wir es mit einem monoacetylierten Chitosamin zu thun haben, und es ergab sich nun die Nothwendigkeit, zu untersuchen, welche Stellung die Acetylgruppe einnimmt. Schon die neutrale Reaction, sowie der Umstand, dass mit Mineralsäuren keine Salzbildung eintrat, sprachen dafür, dass hier ein am Stickstoff acetyliertes Chitosamin vorliegt. Wir waren aber in der angenehmen Lage, den Beweis auch weiter führen zu können, da ein synthetisch dargestelltes Monoacetylchitosamin bereits bekannt war.

Breuer[1] hatte ein solches aus dem von ihm dargestellten freien Chitosamin in der Weise erhalten, dass er letzteres in absolutem Methylalkohol löste und die Lösung mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid mehrere Stunden stehen ließ. Sein Acetylchitosamin krystallisierte in langen dicken Nadeln aus, löste sich leicht in Wasser und in kochendem Methylalkohol; es bräunt sich beim Erhitzen über 150° und bei circa 190° zersetzt es sich ohne scharfen Schmelzpunkt; also Verhältnisse, welche völlig analog sind mit denen unserer Substanz.

Wir verdanken Dr. Breuer eine Quantität freien Chitosamins, welche uns in die Lage versetzte, sein Monoacetylchitosamin synthetisch herzustellen und mit unserem Präparate eingehend zu vergleichen. Während die Lösungsverhältnisse und der Schmelzpunkt identisch waren, ergab die Drehungsbestimmung eine kleine Differenz, welche wohl dadurch zu erklären ist, dass Acetylchitosamin ebenso wie salzsaures Chitosamin bei verschiedener Concentration etwas abweichende Drehungswerte zeigt.

Das synthetische Präparat gab folgendes Resultat:

---

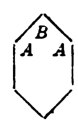
[1] Berl. Ber., Bd. 31, II, 2898.

$0 \cdot 2342\,g$, in $15\,cm^3$ Wasser gelöst, zeigten $0 \cdot 62°$ Rechtsdrehung im $1\,dm$-Rohr, daher $\alpha_D = +39 \cdot 71°$, während, wie erwähnt, Acetylchitosamin aus Chitin $\alpha_D = +41 \cdot 86°$ zeigte.

Wir haben nun sowohl die synthetischen, als auch die aus Chitin erhaltenen Krystalle krystallographisch untersucht und miteinander verglichen.

Synthetisches Acetylchitosamin.

Form nadelförmig, viele flache Platten, wie in der Zeichnung. Beim Messen der Winkel *A* und *B* zeigte es sich, dass sie ganz constant waren. *A* annähernd 114°, *B* 132°.



Farblos, Brechungsvermögen etwas höher als das des Cedernöls, und zwar 1·52. Geringe Doppelbrechung, Farben erster und zweiter Ordnung, letztere viel seltener als erster Ordnung. Manche Nadeln zeigen einen positiven Charakter in Bezug auf die Längsaxe der Krystalle, andere wiederum sind negativ. Die Auslöschung ist nicht vollkommen. Die Interferenzfigur ist zweiaxig. Es ist charakteristisch für die Krystalle, dass der Austritt der optischen Axe senkrecht oder fast senkrecht zur Oberfläche der plattenförmigen Krystalle ist und der Balken senkrecht oder fast senkrecht zur Längsaxe der Krystalle läuft. Schlussfolgerung: Die Krystalle sind monoklin.

Acetylchitosamin aus Chitin.

Nadelförmige Form, kleiner als die synthetischen Krystalle. Flache Platten sind selten, Krystalle mit den Winkeln *A* und *B* sind selten gut entwickelt. Farblos, das Brechungsvermögen ist auch höher als das des Cedernöls, es scheint öfters höher zu sein als das der synthetischen Krystalle, aber wahrscheinlich scheint es nur so, weil die Krystalle nicht so dünn sind. Doppelbrechung gering, erster und zweiter Ordnung. Die Krystalle sind öfters +, manchmal —, parallel zur Längsaxe. Die

Auslöschung ist nicht vollkommen. Die Interferenzfigur wie in den synthetischen Krystallen. Es ist durch die größere Unregelmäßigkeit in der Lage der Krystalle bedingt, dass es möglich ist, manchmal eine Interferenzfigur zu beobachten, in welcher die zweite Mittellinie senkrecht oder fast senkrecht auf die Oberfläche der Krystalle ist.

Wir schließen aus allen diesen Untersuchungen, dass unsere Substanz identisch ist mit dem synthetischen Acetylchitosamin. Nun ergibt sich aber für letzteres aus der Synthese in alkoholischer Lösung und in der Kälte aus Chitosamin und Essigsäureanhydrid der sichere Schluss, dass es am Stickstoff acetyliertes Chitosamin ist.

Wir führen daher als beweisend für den Umstand, dass wir ein am Stickstoff monoacetyliertes Chitosamin als Spaltungsproduct des Chitins isoliert haben, folgende Punkte an:

Die neutrale Reaction, Chitosamin selbst reagiert alkalisch. Das Fehlen der salzbildenden Kraft und die Synthese der identischen Substanz aus Chitosamin und schließlich noch folgenden negativ ausgefallenen Versuch:

Nach Lobry de Bruin und van Eggenstein[1] erhält man bei Acetylierung von salzsaurem Chitosamin durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid glatt zwei isomere Pentaacetate, eines mit dem Schmelzpunkte 183·5°, das andere 133°. Wäre unser Acetylchitosamin aus Chitin nicht am Stickstoff acetyliert, so hätte sich bei gleicher Behandlung aus demselben ein Pentaacetylchitosamin, wie das von Lobry de Bruin, darstellen lassen müssen. Bei dem Versuche aber, in gleicher Weise Acetylchitosamin zu behandeln, erhielten wir lediglich eine syrupöse Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Durch den Fund des Monoacetyl-*n*-Chitosamins ist die Stellung der Acetylgruppe im Chitin erklärt, und der Aufbau dieser Substanz wird nun durchsichtiger.

---

[1] Rec. des travaux chimiques des Pays-Bas, 1883.

Unter den Spaltungsproducten, welche wir in verschiedenen Fractionen isoliert haben, ist es uns bis jetzt gelungen, eine zweite zu finden, welche ebenfalls von Interesse für den Aufbau des Chitins und des Chitosans ist und insbesonders zeigt, dass die Auffassung des Chitins und des Chitosans als einer Biose, die mit drei Acetylgruppen oder einer Biose mit einer Acetylacetessigsäure, respective Essigsäure combiniert ist, unzulässig erscheint.

Wir haben nämlich unter den Spaltungsproducten eine Substanz isoliert, welche wir für Monoacetyldichitosamin halten, und die mit dem Chitosan Araki's durchaus nicht identisch ist. Die wässerige Lösung der Chitinzersetzungsproducte, in beschriebener Weise gewonnen, wurde mit vier Volum Methylalkohol versetzt und das Filtrat mit dem gleichen Volum Äthylalkohol gefällt. Das Präcipitat wurde wieder in Wasser gelöst und nun vorsichtig mit Alkohol fractioniert gefällt. Wenn man mit Alkohol sehr vorsichtig versetzt, erhält man zuerst schmierige Ausscheidungen, später aber bei reichlicherem Zusetzen von Alkohol einen ungemein voluminösen, amorphen Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde mehrmals gelöst und gefällt und zeigte folgende Eigenschaften:

Die Substanz zeigte keine Reduction alkalischer Kupferlösung, keine Reaction mit Jod, welche das angeblich die gleiche Zusammensetzung besitzende Chitosan zeigt; sie gibt keinen Niederschlag mit neutralem oder basischem Bleiacetat.

Während Chitosan absolut unlöslich in Wasser und Lauge ist, zeigt unser Acetyldichitosamin leichte Löslichkeit, Chitosan aber ist nur in verdünnten Säuren löslich und wird aus diesen Lösungen durch Alkali wieder gefällt. Chitosan dreht in essigsaurer Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, unsere Substanz nach rechts. Dieselbe Substanz erhielten wir durch Fällen der Lösung mit Äthylalkohol und Zusatz von Äther zum Filtrat. Die wieder in Wasser gelöste Fällung wurde mit Alkohol-Äther wiederholt präcipitiert und zur Reinigung mit Äthyl- und Methylalkohol ausgekocht, um es von Acetylchitosamin, der reducierenden Substanz, zu befreien.

Die Elementaranalysen zeigen Werte, deren Durchschnitt mit der Formel $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$ übereinstimmt.

Der eine von uns ist mit dem weiteren Studium dieser Substanz, deren Reindarstellung auf große Schwierigkeiten stößt, sowie mit der Untersuchung der in den übrigen Fractionen der Chitinspaltungsproducte enthaltenen Substanzen beschäftigt und wird demnächst über diesen Gegenstand weitere Mittheilungen machen.

Aus den bis nun vorliegenden Untersuchungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Grundlage des Chitins Acetyl-*n*-Chitosamin ist und die Auffindung des Acetyldichitosamins zeigt, dass das Chitin und Chitosan keineswegs die angenommene einfache Zusammensetzung besitzen, sondern vielmehr höher zusammengesetzte stickstoffhaltige, am N acetylierte, respective mit Acetylacetessigsäure verbundene Polysaccharide sind, deren Analogie mit Stärke und Glykogen sich auch in der Jodreaction kund gibt, welche den tieferen Spaltungsproducten, den Monosen und Biosen fehlt. Es wird daher, wie wir in den weiteren Mittheilungen zeigen werden, die Formel des Chitins zu vervielfachen sein.

Über das Ononin

(I. Mittheilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Vor einiger Zeit[1] habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über das Ononin einige Eigenschaften dieses Pflanzenstoffes mitgetheilt.

Wie schon seinerzeit Hlasiwetz,[2] erhielt auch ich bei der Behandlung des Ononins mit Alkalien unter Abspaltung von Ameisensäure einen neuen Stoff, das Onospin, der durch verdünnte Säuren in Zucker und Ononetin gespalten wird. Die von Hlasiwetz dem Onospin zugeschriebenen Eigenschaften konnte ich bis auf den Schmelzpunkt, den ich 10° höher fand, bestätigen. Auch die Elementaranalyse gab bis auf etwas geringere Werte im Wasserstoff eine gute Übereinstimmung mit Hlasiwetz' Zahlen.

Größere Abweichungen zeigten sich beim Ononetin; hier konnte ich zeigen, dass dieser Stoff höchst wahrscheinlich aus zwei Isomeren besteht, einem niedrig und einem höher schmelzenden, die möglicherweise auch ineinander überführbar sind. Bestimmtes hierüber, sowie auch die vollständige Trennung der beiden Isomeren konnte noch nicht angegeben werden. Hlasiwetz, der offenbar das niedrig schmelzende

---

1 Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XXXIII, 3538 (1901).

2 Journal für prakt. Chemie, 65, 419.

Isomere in Händen hatte, erhielt bei der Analyse dieselben Zahlen wie ich bei meinen Präparaten.

Schließlich zeigte ich noch, dass die Analysenresultate sowohl beim Onospin, als auch beim Ononetin nur sehr schlecht für die von Hlasiwetz aufgestellten Formeln passen, und dass die besprochenen Spaltungen durch andere Formeln besser zu veranschaulichen sind.

Die beschriebenen Versuche wurden zum größten Theile mit einem Präparate angestellt, das von der Firma E. Merck in Darmstadt herrührte; eine geringe Menge war mir ferner in liebenswürdiger Weise von Prof. G. Goldschmiedt aus der Sammlung des chemischen Laboratoriums der deutschen Universität in Prag zur Verfügung gestellt worden. Die beiden Präparate erwiesen sich als gleichwertig.

Um nun meine auf die Constitutionsermittlung des Ononins hinzielenden Versuche fortzusetzen, bestellte ich bei der Firma E. Merck eine neue Menge Ononin. Dieses Präparat zeigte nun zu meiner Überraschung ganz andere Eigenschaften als das vorher gelieferte. Eine von der Firma Schuchardt in Görlitz stammende Probe wies dieselben Eigenschaften auf wie das Merck'sche neue Präparat. Ich wandte mich nun an die genannten Firmen um Aufklärung und erhielt die Antwort, dass die genannten Substanzen nach demselben (ursprünglich von E. Trommsdorf angegebenen) Verfahren aus Ononiswurzel dargestellt worden waren, wie die früher gelieferten Producte. Ich will dies mir von der Firma E. Merck brieflich bekannt gegebene Verfahren kurz mittheilen, wobei ich vorausschicke, dass auch ein Theil von Hlasiwetz' Versuchen an nach dieser Methode erzeugtem Material angestellt wurde.

»Zur Darstellung des Ononins wird der in Wasser unlösliche Theil des Weingeistextractes in Weingeistlösung längere Zeit mit Bleiglätte bei 40° digeriert und das nach dem Abdestillieren des Weingeistes abgeschiedene Rohononin durch Umkrystallisieren, beziehungsweise fractionierte Krystallisation aus Weingeist gereinigt.«

Bei dieser fractionierten Krystallisation wurde das Rohononin in drei Fractionen zerlegt, von denen die mittlere das

mir als Ononin zugesendete Präparat bildete; wie ich später zeigen werde, enthielt sie thatsächlich auch eine geringe Menge wahres Ononin, allerdings vermengt mit einem zweiten Stoffe, von dem es nur ungemein schwer getrennt werden kann.

Da ein Versuch, aus der Wurzel nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren durch Extraction mit Wasser ein krystallisiertes Product zu gewinnen, sich als erfolglos[1] erwies, so unternahm ich die Untersuchung des neuen Präparates in der Hoffnung, dabei auch einen Zusammenhang mit dem eigentlichen Ononin zu finden.

Von der Firma E. Merck sowohl, als auch von Th. Schuchardt wurden mir hiezu die bei der Darstellung gewonnenen Nebenproducte in liebenswürdiger Weise kostenfrei überlassen, wofür ich den genannten Firmen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Im nachstehenden will ich nun die Resultate meiner Untersuchung kurz mittheilen.

Theoretischer Theil.

Die Untersuchung der vorhin genannten drei Fractionen der aus der Ononiswurzel gewonnenen Substanzen ergab zunächst, dass keine derselben einheitlich war, sondern jede aus mindestens zwei verschiedenen Stoffen bestand. Ich will die drei Fractionen der Reihe nach mit *A*, *B* und *C* bezeichnen, wobei ich erwähne, dass *A* die am schwersten löslichen Producte enthält.

In *A* ließen sich zwei Substanzen nachweisen, von denen eine, die leichter lösliche, eigentliches Ononin war, während die zweite, bedeutend schwerer lösliche, eine neue Substanz darstellt, der ich den Namen Onon beigelegt habe.

---

[1] Einen Grund hiefür kann ich derzeit noch nicht mit Bestimmtheit angeben, doch glaube ich, dass die Dauer des Kochens von wesentlicher Bedeutung ist. Vielleicht besitzt die Wurzel auch nicht immer die gleiche Zusammensetzung.



In *B* waren der Hauptsache nach ebenfalls zwei Stoffe enthalten, von denen einer ebenfalls eigentliches Ononin, der andere (leichter lösliche) eine von mir Pseudoononin genannte Verbindung war; außer diesen beiden Verbindungen konnte noch eine geringe Menge einer in Löslichkeit und Schmelzpunkt von den beiden genannten ziemlich verschiedenen Substanz, die aus der Fraction *C* stammte, nachgewiesen werden.

Die complicierteste Zusammensetzung hatte die Fraction *C*, denn hierin konnte ich nicht weniger als vier verschiedene Substanzen auffinden.

Von den genannten Verbindungen wurden das Onon, das Ononin und das Pseudoononin eingehender untersucht.

Aus allen drei genannten Substanzen ließ sich durch verdünnte Säuren Zucker abspalten, sie gehören demnach sämmtlich zur Gruppe der Glucoside; das neben Zucker auftretende Spaltungsproduct konnte bisher aber nur beim Ononin krystallisiert erhalten werden.

Beim Onon wurde außerdem noch die Elementarzusammensetzung ermittelt, sowie die Einwirkung von Barytwasser untersucht, wobei festgestellt wurde, dass dieses Reagens bei mehrstündigem Kochen nicht darauf einwirkt.

Die Untersuchung des Ononins zielte zunächst darauf hin, die Function der Sauerstoffatome aufzuklären, und glaube ich, dass es mir gelungen ist, diese Aufgabe zu lösen. Ich konnte zunächst die schon von Hlasiwetz beobachtete Spaltung des Ononins in Ameisensäure und Onospin durch Alkalien bestätigen, ebenso auch den Zerfall des Ononins in Formononetin und Zucker durch die Einwirkung von verdünnten Säuren, und schließlich zeigen, dass die Zersetzung des Ononins durch Alkalien bei länger dauernder Wirkung desselben bis zur Bildung von Zucker und Ononetin weiter schreitet.

Das Formononetin, das infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse am leichtesten rein zu erhalten ist, diente mir dann als Ausgangspunkt für die weitere Untersuchung. Ich stellte zunächst fest, dass das Moleculargewicht dieser Substanz viel kleiner ist, als die bisher geltende Formel verlangt. Die von

mir auf Grund der Moleculargewichtsbestimmung des Acetylproductes aufgestellte Formel konnte in Einklang mit den bisher bekannten Umsetzungen des Ononins, sowie den dabei auftretenden Producten gebracht werden.

Durch die Darstellung eines Monoacetylproductes konnte eine Hydroxylgruppe, durch die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode eine Methoxylgruppe im Formononetinmolecül nachgewiesen werden, womit die Function sämmtlicher Sauerstoffatome, die in der von mir aufgestellten Formel vorkommen, aufgeklärt erscheint.

Das Pseudoononin stellte der Untersuchung anfangs große Schwierigkeiten entgegen. Es wollte nicht gelingen, eine Substanz von constantem Schmelzpunkte und constanter Zusammensetzung zu erhalten; auch die Löslichkeit schien sich fortwährend zu ändern. Erst durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wurde eine einheitliche Substanz gewonnen, die mit derjenigen identisch war, die auch durch Kochen von Pseudoononin mit Barytwasser erhalten wird. Es scheint nämlich das ursprünglich in der Wurzel enthaltene schwer lösliche Pseudoononin beim Kochen mit Wasser ein Molecül Wasser aufzunehmen und in eine leichter lösliche, von mir Pseudoonospin genannte Verbindung überzugehen.

Das Pseudoonospin wurde in zwei isomeren Formen erhalten, von denen die höher schmelzende, schwer lösliche, durch Erhitzen mit Wasser in die niedriger schmelzende und leichter lösliche überführbar ist; das höher schmelzende Isomere enthält Krystallwasser, das niedrig schmelzende allem Anscheine nach nicht. Selbstverständlich wurden Analyse und Schmelzpunktsbestimmung nur mit wasserfreien Präparaten durchgeführt.

Zur Controle der Formel des Pseudoonospins wurde noch eine Moleculargewichtsbestimmung und die Darstellung eines Essigsäure- und eines Buttersäureesters herangezogen.

Schließlich wurde noch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Pseudoonospin studiert. Hiebei wurde Zucker und eine amorphe, harzartige Substanz erhalten.

Experimenteller Theil.

A. In Alkohol am schwersten lösliche Fraction.

Die in Alkohol am schwersten lösliche Fraction bildete circa ein Viertel des gesammten von E. Merck aus der Ononiswurzel gewonnenen Präparates. Sie stellte ein krystallinisches weißes Pulver dar, das sich durch Behandeln mit heißem Wasser in zwei Stoffe zerlegen ließ, von denen der eine von kochendem Wasser in ziemlich reichlicher Menge aufgenommen wird, während der zweite darin nur äußerst schwierig in Lösung gebracht werden kann. Von diesen beiden Stoffen erwies sich der leichter lösliche als das eigentliche Ononin, während der zweite eine neue Substanz vorstellt, der ich den Namen Onon beilegen will. Ich will vorerst einige Eigenschaften des Onons mittheilen und erst dann meine neuen Versuche über das eigentliche Ononin bekannt geben.

1. Onon.

Das Onon ist das am schwersten lösliche Product, das bei der Ononindarstellung[1] erhalten wurde. Es ist selbst in siedendem Wasser so schwer löslich, dass gegen 5 *l* davon benöthigt werden, um 1 *g* in Lösung zu bringen. Dieser Umstand befördert naturgemäß sehr seine Trennbarkeit von den begleitenden Stoffen.

Zum Zwecke der Reinigung wurde das durch Auskochen mit Wasser von Ononin befreite Onon vorerst mehreremale aus heißem Wasser krystallisiert, hierauf aus seiner Lösung in heißem Pyridin, worin es leicht löslich ist, mit Wasser gefällt und schließlich nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Das reine Onon besteht aus mikroskopisch kleinen, feinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Benzol selbst in der Hitze sich nur wenig lösen. Reichlich löst es sich in heißem Eisessig, sowie besonders in Pyridin. Es schmilzt nach vorhergegangener schwacher Bräunung bei 270° unter Zersetzung.

---

[1] Onocerin war in meinem Präparate nicht enthalten.

Die Analyse, zu der verschiedene Fractionen benützt wurden, lieferte folgende Zahlen.

I. 0·2123 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1110 *g* H_2O und 0·47215 *g* CO_2.
II. 0·2101 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1078 *g* H_2O und 0·4711 *g* CO_2.
III. 0·2111 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1082 *g* H_2O und 0·4719 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Im Mittel	Berechnet für $C_{29}H_{32}O_{12}$
	I	II	III		
C	60·65	61·15	60·97	60·92	60·83
H	5·81	5·70	5·69	5·73	5·59

Ohne mich natürlich definitiv für die Formel $C_{29}H_{32}O_{12}$ zu entscheiden, was auch auf Grund der Elementaranalyse allein unmöglich ist, will ich doch auf die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und den der genannten Formel entsprechenden hinweisen.

Mit concentrierter Schwefelsäure und etwas Braunstein auf dem Uhrglase verrieben, liefert das Onon eine hellroth gefärbte Flüssigkeit.

Barytwasser wirkt selbst bei mehrstündigem Kochen auf das Onon nicht in bemerkenswerter Weise ein; die Flüssigkeit färbt sich zwar etwas gelb und scheidet nach dem Filtrieren und darauffolgenden Ansäuern mit Salzsäure eine sehr geringe Menge brauner Flocken aus; die Hauptmenge des Onons bleibt aber ungelöst und zeigt nach der Barytwasserbehandlung den gleichen Schmelzpunkt wie vor derselben.

Verhalten des Onons gegen verdünnte Säuren.

0·7 *g* Onon wurden mit 50 cm^3 Normalschwefelsäure durch mehrere Stunden gekocht. Es löst sich hiebei nicht auf, lässt aber nach längerer Zeit eine Veränderung erkennen, indem sich am Boden eine etwas zusammengebackene Masse ansammelt, während die darüberstehende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit klar wird. Es wurde nun heiß filtriert und Filtrat und Rückstand getrennt untersucht.

Das Filtrat, das beim Erkalten eine geringe Menge öliger Tröpfchen ausscheidet, reduciert stark Fehling'sche Lösung. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat konnte durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat ein in gelben Nadeln krystallisierendes Osazon vom Schmelzpunkte des Phenylglucosazons erhalten werden. Es war demnach durch die Behandlung mit Schwefelsäure Zucker abgespalten worden, somit gehört das Onon in die Reihe der Glucoside.

Der beim Abfiltrieren der Zuckerlösung gebliebene Rückstand wurde mit Alkohol gekocht, wobei eine geringe Menge unzersetzten Onons (Schmelzpunkt 270°) zurückblieb. Die hievon abfiltrierte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten des Alkohols einen amorphen Körper. Dieser ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser daraus in Form einer Emulsion aus; auf Zusatz von etwas Essigsäure ballt sich die ausgeschiedene Substanz zu Flocken zusammen.

Das getrocknete Product ist amorph, besitzt eine schwach röthliche Farbe und einen sehr unscharfen Schmelzpunkt; bei 210° tritt Sintern ein, worauf bei 250° die Substanz unter Zersetzung schmilzt.

Von einer Analyse wurde vorläufig Abstand genommen, da die Substanz amorph und voraussichtlich nicht ganz rein war.

2. Ononin.

Aus der Gesammtfraction *A* wurde, wie erwähnt, das Ononin durch Auskochen mit nicht allzugroßen Mengen Wasser extrahiert, da hiebei der weitaus überwiegende Theil des Onons im Rückstande bleibt.

Dieses rohe Ononin wurde hierauf noch mehrmals aus heißem Wasser fractioniert umkrystallisiert; es scheidet sich dann aus den heißen, wässerigen Lösungen in Form farbloser, nadelförmiger Krystalle aus, die bei 204° zu sintern beginnen und bei 210° [1] geschmolzen sind.

[1] Hlasiwetz fand den Schmelzpunkt 230°, erhitzte aber nicht in der Capillare, sondern in einem Schälchen, das in einem Ölbade schwamm, in das das Thermometer tauchte.

Werden sie mit Braunstein und concentrierter Schwefelsäure verrieben, so erhält man eine kirschrothe, fast violette Flüssigkeit.

Die Analyse zweier verschiedener Fractionen lieferte folgende Zahlen.

I. 0·1890 *g* bei 105° getrockneter Substanz lieferten 0·0908 *g* H_2O und 0·4167 *g* CO_2.

II. 0·2019 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0967 *g* H_2O und 0·4434 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{30}H_{32}O_{13}$	$C_{25}H_{26}O_{11}$
C	60·13	59·89	60·00	59·76
H	5·33	5·32	5·16	5·18

Ich werde später zeigen, dass die zweite Formel den Umsetzungen des Ononins, besonders auch der Moleculargewichtsbestimmung seiner Spaltungsproducte besser Rechnung trägt als die erste.[1]

Einwirkung von Barytwasser auf das Ononin.[2]

Um festzustellen, ob das bei 210° schmelzende Product aus der Fraction *A* thatsächlich Ononin sei, musste vor allem die Einwirkung von Barytwasser studiert werden, um zu sehen, ob hiebei die von Hlasiwetz aus dem Ononin erhaltenen Stoffe entstehen. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Substanz mit 200 cm^3 Barytwasser etwas über eine Stunde gekocht; es entstand eine gelbe, nach Anis riechende Lösung, aus der beim Erkalten nichts Wesentliches ausfiel. Nachdem durch Einleiten von Kohlendioxyd der ganze Baryt ausgefällt worden war, wurde filtriert und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb eine

[1] Die etwas höheren Kohlenstoffzahlen finden wohl darin ihre Erklärung, dass etwas Onon beigemengt war, das vollständig nur sehr schwer entfernt werden kann.

[2] Ein Theil der nachstehend beschriebenen Versuche wurde auch mit Ononin anderer Provenienz angestellt; vergl. S. 1175 und 1188; stets wurde vorher die Identität genau festgestellt.

geringe Menge eines gelben Rückstandes, der reducierende Eigenschaften zeigte.

Der Barytniederschlag wurde mit Wasser ausgekocht und hierauf heiß filtriert; beim Erkalten trat nur schwache Trübung, aber keine Ausscheidung ein. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, wodurch nadelförmige, schwach röthlich gefärbte Krystalle ausfielen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Substanz wurde schließlich in schwach röthlich gefärbten Blättchen erhalten, die sich zum Unterschiede von Onospin selbst in heißem Wasser nur sehr schwer lösten; in Alkohol waren sie ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 145 bis 150°. Schon das Aussehen, sowie das Verhalten beim Schmelzen, die Löslichkeitsverhältnisse erinnerten sofort an das Ononetin — das Spaltungsproduct des Onospins durch Säuren —, die weitere Untersuchung bestätigte die Identität vollständig.

So gibt Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine rothe Färbung, Braunstein und Schwefelsäure liefern eine dunkelrothe Färbung, Kalilauge löst die Substanz leicht auf.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1207 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0598 *g* H_2O und 0·3046 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Gefunden im Ononetin
C	68·83	69·26
H	5·50	5·31

Es war also bei der Spaltung der bei 210° schmelzenden Substanz durch Barytwasser Ononetin enstanden.

Da Hlasiwetz die Bildung von Ononetin bei der Einwirkung von Barytwasser nicht erwähnt, so vermuthete ich ursprünglich, dass meine Substanz von seinem Ononin verschieden sei. Erst der von mir schon in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnte Umstand, dass die Ausbeute an Onospin wesentlich von der Dauer des Kochens mit Barytwasser abhängt, bestimmte mich, noch einen zweiten Versuch mit kürzerer Erhitzungsdauer zu machen. Es wurde deshalb 1 *g* Ononin bloß eine Viertelstunde mit 100 cm^3 nicht ganz

concentriertem Barytwasser gekocht, hierauf die Flüssigkeit rasch abgekühlt und mit Salzsäure[1] angesäuert; der ausgeschiedene Niederschlag wird nach einigem Stehen krystallinisch und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Onospins.

Damit ist die Identität meines Ononins mit dem Hlasiwetzschen Präparat wohl zur Genüge klargelegt und gleichzeitig auch aufgeklärt, weshalb die Ausbeute an Onospin bei längerem Kochen so bedeutend abnimmt. Die Ononetinbildung beim Erhitzen mit Barytwasser wurde von Hlasiwetz wohl hauptsächlich deshalb übersehen, weil er kein reines Ononin zur Spaltung benützte und Verunreinigungen des Glucosides zur Bildung von schmierigen Substanzen Veranlassung geben, die die Reingewinnung des Ononetins fast unmöglich machen.

Zersetzung des Ononins durch verdünnte Säuren.

Hlasiwetz erhielt bei der Einwirkung von verdünnten[2] Säuren auf Ononin neben Zucker einen Stoff, dem er den Namen Formononetin beilegte. Er theilt von diesem Stoffe außer einigen Löslichkeitsverhältnissen nur die Elementaranalyse, sowie die Spaltbarkeit desselben in Ameisensäure und Ononetin mit.

Nachdem das Ononetin von mir als eine Substanz von sehr wechselndem Schmelzpunkt erhalten wurde, was bei der genauen Übereinstimmung der bei den verschiedenen Temperaturen schmelzenden Stoffe in der chemischen Zusammensetzung durch die Annahme zweier Isomerer gedeutet wurde, suchte ich durch die Untersuchung des Ameisensäureesters, i. e. des Formononetins, die Ursache dieser Erscheinung näher zu ergründen.

Die Darstellung des Formononetins geschah etwas abweichend von Hlasiwetz' Methode in folgender Weise:

2 *g* Ononin wurden in Wasser heiß gelöst und hierauf so viel zehnprocentige Schwefelsäure zugefügt, dass Normal-

[1] Dieses einfachere Verfahren ist der umständlicheren Zersetzung durch Kohlensäure vorzuziehen.

[2] Hlasiwetz scheint bedeutend höhere Concentrationen verwendet zu haben als ich.



schwefelsäure entstand. Die klare Lösung wurde nun bei einer Temperatur von etwas unter 100° erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelb, worauf nach einiger Zeit Trübung und schließlich Ausscheidung eines schwach röthlich gefärbten, krystallinischen Pulvers eintrat. Nachdem die Ausscheidung nicht mehr zunahm (was nach einigen Stunden der Fall ist) und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde heiß filtriert.

Das Filtrat reducierte stark Fehling'sche Lösung und hinterließ, nach Entfernung der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat und darauffolgendes Eindampfen, eine geringe Menge eines Sirupes, aus dem ein in gelben Nadeln krystallisierendes Osazon vom Schmelzpunkte des Phenylglucosazons erhalten werden konnte.

Das neben Zucker entstandene, in Wasser unlösliche Spaltungsproduct wurde vorerst mehreremale aus heißem absolutem und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält auf diese Weise die Substanz in mikroskopisch kleinen, länglichen farblosen Prismen, die am Lichte häufig eine schwach röthliche Farbe annehmen. Die Gestalt der Krystalle ist ungemein charakteristisch, da sie meistens eigenthümliche sichelförmige Krümmungen zeigen. Bei sehr langsamer Ausscheidung bilden sie kugelige Aggregate, deren Elemente ebenfalls sphärische Krümmungen aufweisen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich die Substanz sublimieren und bildet dann glänzende weiße Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 265°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1871 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0742 *g* H_2O und 0·4842 *g* CO_2.

II. 0·1996 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0784 *g* H_2O und 0·5175 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$	Hlasiwetz fand im Formononetin
	I	II		
C	70·58	70·69	70·80	70·88
H	4·40	4·36	4·31	4·87

Schon diese Übereinstimmung in den Analysenresultaten machte es nahezu gewiss, dass mein Spaltungsproduct mit Hlasiwetz' Formononetin identisch war. Die genauere Untersuchung bestätigte dies noch weiter, denn auch meine Substanz konnte durch Erhitzen mit Barytwasser in Ameisensäure und Ononetin gespalten werden. Das auf diese Weise erhaltene Ononetin zeigte das gleiche Verhalten beim Schmelzen wie das aus Ononin und Onospin erhaltene, bestand also ebenfalls aus den beiden Isomeren.

Ich will zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, dass man zur Darstellung des Formononetins aus Ononin zweckmäßig auch alkoholische Schwefelsäurelösung benützen kann, wobei man das Product sofort in blendend weißen Krystallen erhält. Vollkommener erfolgt die Spaltung jedoch durch wässerige Schwefelsäure.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Formononetin.

0·3227*g* Formononetin wurden im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate mit Jodwasserstoffsäure erhitzt; hiebei wurden 0·2030*g* Jodsilber erhalten.

Dies gibt in 100 Theilen:

		Berechnet für ein $O.CH_3$ in $C_{19}H_{14}O_5$
$O.CH_3$	8·31	9·63

Es erscheint auffallend, dass die gefundene Menge so viel hinter der berechneten zurückbleibt, und man wäre geneigt, eine andere Formel dem Formononetin zugrunde zu lęgen. Da aber alle Umsetzungen, wie ich später zeigen werde, bisher am besten durch die angenommene Formel gedeutet werden können, will ich sie doch beibehalten, umsomehr als sich die Abweichung auch begründen lässt. Die Einwirkung des Jodwasserstoffs führt nämlich beim Formononetin, trotz des Zusatzes von Essigsäureanhydrid theilweise Verharzung herbei, so dass die Einwirkung der Säure gehindert[1] wird. In der That konnte auch

[1] Ich konnte diese Erscheinung bei anderen Stoffen aus der Ononiswurzel in noch viel höherem Grade beobachten. Einmal verharzte die Substanz



aus dem Rückstande nach der Bestimmung noch etwas unzersetzte Substanz abgeschieden werden. Immerhin geht aus der Bestimmung hervor, dass das Formononetin eine Methoxylgruppe enthält.

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde mit wässeriger schwefeliger Säure verdünnt und hierauf filtriert. Der gelbe spröde Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit schwefeliger Säure gründlich gewaschen. Nun wurde abermals in wenig Alkohol gelöst, wobei ein geringer, schwer löslicher Rückstand blieb (Formononetin), von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat lieferte, nach Zusatz von Wasser und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung, beim Erkalten ein gelbliches amorphes Pulver. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, in warmem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen beginnt es bei 250° unter Dunkelfärbung zu sintern, schmilzt aber erst gegen 300°. Wie gelegentlich der Elementaranalyse bemerkt wurde, tritt bei stärkerem Erhitzen ein krystallisiertes Sublimat auf, von dem es aber bisher unentschieden ist, ob es unveränderte Substanz ist.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1508 *g* Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·0551 *g* H_2O und 0·3892 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$
C	70·39	70·13
H	4·06	3·89

Diese Analyse ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Methoxylgruppe in Formononetin.

Das entmethoxylierte Formononetin gibt mit Braunstein und Schwefelsäure eine rothbraune, mit Ferrichlorid eine vorübergehend blaugrüne Färbung.

Acetylformononetin.

0·5 *g* Formononetin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natrium-

derart, dass sie als einziger Klumpen herumschwamm; die Methoxylbestimmung war naturgemäß vollkommen unbrauchbar.

acetat drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser übergossen, worauf man in der Flüssigkeit nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag bemerkt. Derselbe wurde abfiltriert und vorerst mehrmals aus heißem Alkohol, zum Schlusse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält das Acetylproduct so in Form blendend weißer, mikroskopisch kleiner Blättchen, die manchmal zu eigenthümlich verästelten, sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 164 bis 165°.

0·2067 *g* Substanz gaben 0·0835 *g* H_2O und 0·5220 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$
C	68·87	69·23
H	4·49	4·39

Es ist demnach eine Acetylgruppe in das Molecül des Formononetins eingetreten, letzteres enthält also bloß eine Hydroxylgruppe. Das Acetylformononetin ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich; in Chloroform und Eisessig ist es ebenfalls leicht löslich. Kalte Kalilauge löst die Substanz nicht, wohl aber heiße, wobei gleichzeitig Gelbfärbung eintritt.

Schon beim Formononetin hatte ich die Absicht, durch eine Moleculargewichtsbestimmung Aufschluss über die Größe des Molecüls zu erhalten. In Anbetracht der geringen Löslichkeit der Substanz stand ich jedoch hievon ab und zog es vor, das Moleculargewicht des Acetylproductes festzustellen. Das Moleculargewicht des Acetylformononetins wurde auf ebullioskopischem Wege im neuen Beckmann'schen Apparate bestimmt; als Lösungsmittel diente Eisessig.

	Gewicht des Lösungs-mittels	Gewicht der Substanz	Concen-tration	Erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnetes Molecular-gewicht für $C_{21}H_{16}O_6$
1.	18·57 *g*	0·2087 *g*	1·1238	0·097°	293	364
2.	18·57 *g*	0·3479 *g*	1·873	0·170°	279	

Nach der Moleculargewichtsbestimmung wurde das Acetylproduct aus der (schwach gelben) Lösung mit Wasser gefällt und nach dem Umkrystallisieren analysiert; die Resultate stimmten mit den früher angegebenen überein; auch im Schmelzpunkt zeigte sich keine Abweichung. Das Acetylproduct war demnach unzersetzt geblieben.

Schon in der vorläufigen Mittheilung über das Ononin hatte ich darauf hingewiesen, dass die gegenwärtig gebräuchlichen Formeln für das Ononin, wie auch für seine Spaltungsproducte nur sehr schlecht sowohl mit den Analysen Hlasiwetz', als auch mit den meinen übereinstimmen. Aus der Moleculargewichtsbestimmung des Acetylformononetins folgt nun mit Gewissheit, dass alle diese Formeln unbedingt zu groß sind und durch kleinere ersetzt werden müssen. Alle bisher gefundenen Resultate können nun in ziemlich ungezwungener Weise dadurch gedeutet werden, dass man dem Ononin die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ beilegt.

Unter Zugrundelegung dieser Formel ergibt sich für das Onospin $C_{24}H_{26}O_{10}$, für das Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$ und für das Formononetin $C_{19}H_{14}O_5$. Die Analysen stimmen, wie folgende Übersicht zeigt, sämmtlich für diese Formeln; nur beim Onospin, das übrigens am schwersten rein zu erhalten ist, habe ich etwas über ein halbes Procent Kohlenstoff weniger gefunden. Ich habe keine weitere Analyse mehr gemacht, da sich die Zusammensetzung des Onospins ohnehin aus seiner Spaltung in Ononetin und Ameisensäure, sowie aus der Zusammensetzung des Ononins selbst ergibt; übrigens hat Hlasiwetz mehrere Analysen des Onospins mitgetheilt, die sämmtlich einen höheren Kohlenstoffgehalt ergaben und recht gut auf die Formel $C_{24}H_{26}O_{10}$ stimmen.

Nachstehende Übersicht zeigt die Resultate von Hlasiwetz, sowie meine Resultate nebst den theoretisch geforderten Zahlen:

	Hlasiwetz		Hemmelmayr	Berechnet für	
Ononin	C	—[1]	60·01	$C_{25}H_{26}O_{11}$	59·76
	H	—	5·32		5·18
Onospin	C	60·54[2]	59·92	$C_{24}H_{26}O_{10}$	60·76
	H	6·01	5·86		5·49
Ononetin	C	69·33	69·24	$C_{18}H_{16}O_{5}$	69·23
	H	5·72	5·43		5·13
Formononetin	C	70·88	70·63	$C_{19}H_{14}O_{5}$	70·80
	H	4·87	4·38		4·31

Unter Zugrundelegung obiger Formeln ließen sich die Spaltungen des Ononins durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Ononin}}{C_{25}H_{26}O_{11}} + H_2O = CH_2O_2 + \underset{\text{Onospin.}}{C_{24}H_{26}O_{10}}$$

$$\underset{\text{Onospin}}{C_{24}H_{26}O_{10}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Ononetin.}}{C_{18}H_{16}O_5}$$

$$\underset{\text{Ononin}}{C_{25}H_{26}O_{11}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Formononetin.}}{C_{19}H_{14}O_5} + H_2O$$

Das Formononetin unterscheidet sich demnach vom Ononetin nicht nur dadurch, dass es der Ameisensäureester desselben ist, sondern auch durch den Mindergehalt eines Molecüls Wasser. Nehmen wir an, dass dieser Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen des Ononetins stattgefunden hat, was wohl als fast gewiss bezeichnet werden muss, so ist die Function sämmtlicher Sauerstoffatome im Formononetinmolecül aufgeklärt. Wir haben dann folgendes Bild:

---

[1] Hlasiwetz hatte kein reines Ononin in Händen und erhielt deshalb im Kohlenstoffgehalt Abweichungen bis zu 3%.

[2] Es ist dies der höchste gefundene Wert, der kleinste ist 60·03.

$$C_{18}H_9 \begin{cases} O.CHO \\ OH \\ O.CH_3 \\ >O \end{cases}$$

Die Bestätigung dieser Auffassung, sowie die Anordnung der einzelnen Gruppen im Molecül bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass es wahrscheinlich ist, dass das Ononin in der Wurzel in Form einer wasserärmeren Substanz vorkommt, die erst durch Wasseraufnahme in die Substanz $C_{25}H_{26}O_{11}$ übergeht. Dies würde beispielsweise erklären, warum die Löslichkeit des Ononins beim Kochen mit Wasser zunimmt, so dass ein mehrmals aus Wasser umkrystallisiertes Product ersichtlich leichter löslich ist als das ursprüngliche, bloß aus Alkohol krystallisierte Präparat. Ich habe es leider versäumt, diese Frage quantitativ zu studieren und muss deshalb die definitive Entscheidung noch hinausschieben.

B. Zweite Fraction der Substanzen aus der Ononiswurzel (aus Alkohol krystallisiert).

Die Trennung der in dieser Fraction enthaltenen Stoffe bot die größten Schwierigkeiten dar, da die Löslichkeitsunterschiede derselben keine großen sind. Es war dies das von E. Merck als reines Ononin gelieferte Präparat. Schon einige Vorversuche lehrten, dass keine einheitliche Substanz vorlag, und die mit einer kleinen Menge unternommene Einwirkung von Barytwasser zeigte, dass Ononin darin nur in sehr geringen Mengen enthalten war.

Im Verlaufe der Untersuchung ergab sich dann, dass das Präparat eine Mischung von wenig Ononin mit einer großen Menge eines anderen Stoffes war, den ich vorläufig Pseudoononin nennen will, bis es entschieden ist, ob und in welchem Zusammenhange er mit dem wahren Ononin steht; überdies konnte auch eine sehr geringe Menge einer aus der Fraction *C* (in Alkohol am leichtesten löslich) stammenden Substanz nachgewiesen werden.

Die Trennung der einzelnen Substanzen geschah auf folgende Weise:

Das ursprüngliche Präparat, ein weißes, unter dem Mikroskop als krystallinisch erkennbares Pulver, wurde mit siedendem Wasser behandelt, heiß filtriert, der Rückstand neuerdings mit siedendem Wasser ausgezogen und dieser Vorgang so lange wiederholt, bis nahezu alles gelöst war. Aus den filtrierten heißen Lösungen schieden sich beim Erkalten durchwegs kleine nadelförmige Krystalle aus. Im Schmelzpunkte zeigten die einzelnen Fractionen bis auf die am leichtesten lösliche, die bei 140 bis 150° schmolz, ebenfalls nahezu Übereinstimmung; er lag in allen Fällen bei 176 bis 190°. Die geringe Menge schwerlöslichen Rückstandes schmolz hingegen erst zwischen 220 bis 230°.

Da eine weitere Trennung durch Wasser nicht aussichtsvoll erschien, wurde nun eine der Mittelfractionen aus Alkohol fractioniert krystallisiert; hiebei wurden drei Fractionen *a*, *b*, *c* gewonnen, die für sich noch mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Auch hier hatte es den Anschein, als ob die Löslichkeit durch die Behandlung mit Wasser zunehmen würde, was, wie ich später zeigen werde, am besten durch die Annahme erklärt wird, dass hiebei Wasser chemisch gebunden wird.

Die Fractionen *a* und *b* waren der Menge nach annähernd gleich, von *c*, das viel leichter löslich war, wurde verhältnismäßig sehr wenig gewonnen.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren:

a...175 bis 195°; *b*...176 bis 182°; *c*...120 bis 130°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

a) 0·2457 *g* trockene Substanz gaben 0·1133 *g* H_2O und 0·5372 *g* CO_2.
b) 0·1992 *g* trockene Substanz gaben 0·0903 *g* H_2O und 0·4321 *g* CO_2.
c) 0·2021 *g* trockene Substanz gaben 0·0924 *g* H_2O und 0·4471 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	a	*b*	*c*
C	59·62	59·15	60·33
H	5·12	5·04	5·07

Es lag sohin ein Gemisch von drei offenbar in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlichen Stoffen vor, von denen zwei in ihrer Löslichkeit wenig verschieden waren, während der dritte bedeutend leichter löslich war. Da die ursprüngliche, von Merck durchgeführte Trennung der Ononisstoffe in drei Fractionen naturgemäß keine sehr scharfe war, so lag die Vermuthung, dass einer der der Mittelfraction angehörenden Stoffe Ononin sei, sehr nahe. Dies musste sich offenbar vorwiegend in den in Wasser schwerer löslichen Antheilen vorfinden. Eine Abscheidung des Ononins durch Krystallisation schien bei den geringen Löslichkeitsunterschieden mit wenig Substanz fast aussichtslos, und ich begnügte mich deshalb, durch Gewinnung von Formononetin seine Gegenwart nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurden die aus der Fraction *B* durch Krystallisation aus Wasser erhaltenen, schwer löslichen Antheile mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Zersetzung verlief unter Abscheidung brauner Flocken, die beim Erkalten zu harzartigen Klümpchen erstarrten. Sobald die über diesen Massen stehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde heiß filtriert; im Filtrate konnte nach der Seite 1164 mitgetheilten Methode Zucker nachgewiesen werden.

Der harzartige Rückstand wurde fein gepulvert und in heißem Alkohol gelöst.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Verdunsten allmählich geringe Mengen krystallinischer Krusten aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines Formononetin vorstellten.

Aus der vom Formononetin abfiltrierten Flüssigkeit ließen sich durch Wasser (am besten unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure) weiße Flocken ausscheiden, die bisher nicht in krystallinische Form übergeführt werden konnten. Nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser erhält man nach dem Trocknen des Niederschlages ein röthliches Pulver, das bei 180° zu sintern beginnt und bei 220° geschmolzen ist.

Die Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser hingegen unlöslich. Braunstein und Schwefelsäure gibt keine

Färbung, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth. Von Kalilauge wird das Product leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren in Form rothbrauner Flocken wieder abgeschieden. Nachdem Ononin durch Säuren außer Zucker bloß Formononetin liefert, wie ich an reinem Ononin nachweisen konnte, so muss diese Substanz als ein Spaltungsproduct des Pseudoononins aufgefasst werden.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·2385 *g* Substanz gaben 0·0952 *g* H_2O und 0·5774 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	66·02
H	4·43

Ein Versuch, durch Acetylierung zu krystallisierten Producten zu gelangen, misslang; jedoch konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, dass das Präparat nicht einheitlich war, denn es lieferte Acetylproducte verschiedener Zusammensetzung.

Nachdem die Mengen an Ononin in der ganzen Fraction *B* nur sehr geringe waren, so konnte das Präparat *b* (S. 1175) als fast rein betrachtet werden. Jedenfalls liegt darin kein unverändertes Pseudoononin vor (wie ich die in der Fraction *B* ursprünglich neben Ononin vorhandene Verbindung nennen will), denn die Löslichkeit der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Verbindung war auffallend größer geworden als die des ursprünglichen Präparates. Ich werde später noch zeigen, dass Pseudoononin sowohl durch Wasser allein, als auch durch Alkalien in eine Substanz übergeht, die bei der Analyse dieselben Zahlen liefert wie das Präparat *b*. Diese aus Pseudoononin durch Alkalien entstehende Verbindung will ich in Analogie mit den Verhältnissen beim Ononin Pseudoonospin nennen. In der mit *b* bezeichneten Substanz haben wir es also ebenfalls mit Pseudoonospin zu thun, das allerdings eine Spur der Substanz *c* enthalten dürfte, da der Schmelzpunkt etwas niedriger und nicht so scharf ist wie beim reinen Pseudoonospin.

Auf die Seite 1175 angegebenen Analysenzahlen stimmen mehrere Formeln. Um die Auswahl zu erleichtern, wurde deshalb das Moleculargewicht der Substanz bestimmt; die Bestimmung geschah auf kryoskopischem Wege unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel im Beckmann'schen Apparate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{24}H_{24}O_{11}$
1.	21·63 *g*	0·3787 *g*	1·7508	0·131°	521	488
2.	21·63 *g*	0·8537 *g*	3·9469	0·279°	552	

Nach der Moleculargewichtsbestimmung wurde die gelöste Substanz mit Wasser ausgefällt, einmal umkrystallisiert und dann analysiert; sie lieferte dieselben Werte (C 59·26 %, H 5·06 %) wie früher, war also unzersetzt geblieben.

Um die Eigenschaften des Pseudoononins besser studieren zu können, wendete ich mich an die Firma E. Merck mit der Bitte, mir aus der gleichen Wurzel durch womöglich noch sorgfältigere fractionierte Krystallisation aus Alkohol ein möglichst reines Präparat zu liefern. Die genannte Firma erklärte sich hiezu in liebenswürdiger Weise bereit und sandte mir eine Substanz, die thatsächlich fast einheitlich war. Eigentliches Ononin, sowie auch Onon waren nicht einmal in Spuren vorhanden, denn sie konnten selbst durch die empfindliche Reaction mit Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden. Offenbar war die Wurzel bedeutend kürzere Zeit mit Alkohol behandelt worden, was, da die Mittelfraction besonders ins Auge gefasst werden sollte, auch ganz zweckentsprechend war. Hiemit steht auch in Einklang, dass auf dieselbe Menge Pseudoononin diesmal mehr als die dreifache Menge leichter löslicher Producte kamen als das erstemal.

Das Pseudoononin bildete eine weiße, undeutlich krystallinische Masse, die bei 206 bis 210° schmolz und mit Braunstein und Schwefelsäure nur eine braune Färbung lieferte.

In heißem Wasser löste es sich nur sehr schwer, auch in Alkohol war es nicht sehr leicht löslich.

Ich hatte vor, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen und löste zu diesem Zwecke einen Theil in heißem Alkohol. Zur heißen alkoholischen Lösung wurde so lange heißes Wasser gesetzt, bis eine geringe Trübung eintrat; beim Erkalten schied sich aus dieser Flüssigkeit ein Öl aus, das erst nach längerem Erwärmen am Wasserbade krystallisierte. Die Krystalle wurden abfiltriert und hierauf neuerdings aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hiebei wurden zwei Fractionen gewonnen, eine leichter lösliche und eine schwerer lösliche, die aber beide unscharf (zwischen 184 und 194°, beziehungsweise 184 bis 197°) schmolzen. Beide Fractionen bestanden aus farblosen nadelförmigen Krystallen.

Da beide Substanzen jetzt in heißem Wasser bedeutend leichter löslich waren als das Ausgangsmaterial (vergl. S. 1175), etwaige Nebenproducte (in den Mutterlaugen enthalten) aber nur noch leichter löslich sein könnten, so drängte sich die Vermuthung auf, dass diese Erhöhung der Löslichkeit wie auch die Veränderung des Schmelzpunktes durch eine chemische Bindung von Wasser bedingt sei; dann musste die leichter lösliche Substanz weniger Kohlenstoff enthalten als die schwerer lösliche. Dies war auch in der That der Fall, wie folgende Analysen zeigen:

a) (Leichter löslicher Theil:) 0·1855 *g* bei 105° getrockneter Substanz lieferten 0·0836 *g* H_2O und 0·4051 *g* CO_2.

b) (Schwerer löslicher Theil:) 0·2066 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0913 *g* H_2O und 0·4635 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	a	*b*
C	59·55	61·18
H	5·01	4·91

Gegen die Auffassung, dass schon die ursprüngliche Substanz aus mehreren im Kohlenstoffgehalt verschiedenen Stoffen bestand, sprach vor allem der Umstand, dass der ursprünglich ziemlich scharfe Schmelzpunkt sich nicht nur erniedrigte,

sondern auch höchst unscharf wurde, ferner die beträchtliche Zunahme der Löslichkeit der ganzen Substanz, sowie damit in Zusammenhang die Zunahme der Krystallisationsfähigkeit. Um noch mehr Einblick in diese Erscheinungen zu gewinnen, habe ich nun die Einwirkung von Wasser auf das Pseudoononin noch eingehender studiert.

Einwirkung von Wasser auf das Pseudoononin.

1 *g* Pseudoononin (Schmelzpunkt 206 bis 210°) wurde mit 350 cm^3 Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei alles in Lösung gieng. Die Lösung färbt sich an der Luft schwach gelb und scheidet beim Abkühlen nadelförmige Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltriert und mit weniger Wasser gekocht als vorher; der größte Theil geht in Lösung, nur eine geringe Menge amorpher Häute blieb in Rückstand. Das Filtrat von der ungelösten Substanz lieferte beim Erkalten abermals Krystalle, die noch mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden, bis sie blendend weiß waren. Gleichzeitig konnten auch durch fractionierte Krystallisation aus Wasser geringe Mengen einer amorphen gelatinösen Substanz[1] abgeschieden werden.

Die so erhaltene krystallisierte Substanz besteht aus blendend weißen, feinen, moosartig verfilzten Nädelchen, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 218 bis 219° schmelzen.

0·1953 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0885 *g* H_2O und 0·4237 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	59·16
H	5·03

Einwirkung von Barytwasser auf das Pseudoononin.

5 *g* Pseudoononin wurden mit 250 cm^3 Barytwasser durch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die ganze

[1] Auf diese gelatinöse Substanz werde ich an anderer Stelle noch zu sprechen kommen.

Substanz in Lösung gieng. Die gelbe Lösung, die einen schwachen aromatischen Geruch zeigte, wurde durch Einwerfen von Eisstücken rasch abgekühlt, was unbedingt erforderlich ist, da sie sich sonst durch Einwirkung von Luft auf die heiße Flüssigkeit dunkelbraunroth färbt und bei der weiteren Verarbeitung harzige Substanzen die Reingewinnung der Reactionsproducte erschweren. In der abgekühlten Flüssigkeit zeigte sich reichliche Krystallausscheidung. Die krystallisierte Substanz, die ich, wie bereits Seite 1177 erwähnt, Pseudoonospin nennen will, wurde mittels der Saugpumpe von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, wobei letztere direct in verdünnte Salzsäure einfloss.

Die Einwirkung der Salzsäure brachte nun ebenfalls eine Ausscheidung zustande, und zwar bestand diese aus gelblichen Flocken; ich will mich zuerst mit dieser Substanz beschäftigen.

Frisch gefällt stellt dieselbe mehr oder minder gelblich gefärbte[1] Flocken dar, die in heißem Wasser ziemlich leicht zu lösen sind. Durch öfteres Auflösen in heißem Wasser und darauffolgende Abkühlung der Lösungen konnten sie schließlich nahezu weiß erhalten werden.

Im feuchten Zustande löst sich die Substanz leicht in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft, besonders in der Wärme rasch rothbraun. Mit Braunstein und Schwefelsäure konnte keine Färbung erzielt werden.

Im trockenen Zustande bildet der Körper eine hornartige Masse, die sich nur allmählich wieder in Lösung bringen lässt. Verdünnte Säuren führen Verharzung herbei, wobei gleichzeitig Zuckerabscheidung eintritt. Da ich mich vorerst nur um das Pseudoonospin interessierte, so habe ich von einer genaueren Untersuchung dieses Stoffes vorläufig abgesehen.

Das Pseudoonospin stellt sofort nach der Ausscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit eine krystallinische Masse dar,

[1] Die mehr oder minder starke Färbung hängt von der Raschheit ab, mit der die alkalische Lösung, besonders in heißem Zustande, der Einwirkung der Luft entzogen wurde; bei längerer Einwirkung der Luft sind stets braune Schmieren beigemengt.

die in kalten Alkalien vollkommen unlöslich ist, wodurch es sich wesentlich vom Onospin unterscheidet.

Behufs Reinigung wurde das Rohproduct mit heißem Wasser behandelt; hiebei gieng der größte Theil in Lösung und nur ein kleiner Theil blieb ungelöst zurück. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser blendend weiß waren und den Schmelzpunkt 195 bis 196° zeigten. Der ungelöst gebliebene Rückstand konnte nur durch Anwendung von viel heißem Wasser in Lösung gebracht werden und lieferte nach längerem Stehen der erkalteten Flüssigkeit feine farblose Nädelchen, die bei 220 bis 221° schmolzen.

Wurde der bei 220° schmelzende Körper in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf etwas mehr als die Hälfte eingekocht, was, ohne dass Ausscheidung eintrat, geschehen konnte, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus feinen verfilzten Nädelchen bestand, die dem Ganzen das Aussehen einer Moosdecke verliehen. Die Krystalle zeigten nun ebenfalls den Schmelzpunkt 195 bis 197°,[1] waren also mit den früher gewonnenen, denen sie auch im Aussehen glichen, identisch.

Die Analyse der beiden Körper lieferte den Beweis, dass die gegenseitige Umwandlung ohne Änderung der Zusammensetzung erfolgt war, dass es sich also um Isomerie handelte.

I. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·2085 *g* Substanz gaben 0·0951 *g* H_2O und 0·4504 *g* CO_2.

II. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·1684 *g* Substanz[2] gaben 0·0782 *g* H_2O und 0·3636 *g* CO_2.

III. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·1907 *g* Substanz gaben 0·0882 *g* H_2O und 0·4096 *g* CO_2.

IV. (Schmelzpunkt 220 bis 221°:) 0·1718 *g* Substanz gaben 0·0766 *g* H_2O und 0·3727 *g* CO_2.

---

[1] Unter Umständen konnte ich einen noch niederen Schmelzpunkt (193 bis 195°) erzielen; manchmal schmolz ein Theil der Substanz in der Capillare bei 195°, der andere erst bei 220°.

[2] Diese Substanz war durch Einwirkung von Kalilauge auf Pseudoononin, das vorerst aus Wasser umkrystallisiert worden war, gewonnen worden.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	II	III	IV	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_{11}$
C	58·91	58·88	58·57	59·16	59·02
H	5·07	5·16	5·14	5·02	4·92

Alle Substanzen waren bei 105 bis 120° getrocknet.

Aus diesen Analysen folgt einerseits, dass die Seite 1175 beschriebene, mit *b* bezeichnete Substanz ebenfalls nahezu reines Pseudoonospin war, sowie auch, dass der durch Wasser oder rascher durch Alkalien bewirkte Übergang von Pseudoononin in Pseudoonospin durch Aufnahme eines Molecüls Wasser erfolgt.

Um dem Einwande zu begegnen, dass der durch Wasser oder durch Alkalien gebildete Körper vielleicht im Moleculargewicht verschieden seien, habe ich auch am Pseudoonospin, das mittels Barytwasser dargestellt war, das Moleculargewicht bestimmt. Die Bestimmung geschah ebullioskopisch unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{24}H_{24}O_{11}$
1.	18·92 *g*	0·2655 *g*	1·403	0·067°	529	488
2.	18·92 *g*	0·5192 *g*	2·744	0·137°	507	

Für das mittels Wasser bereitete Pseudoonospin war das Moleculargewicht 536 (Mittelwert, vergl. S. 1178) gefunden worden.

Das Pseudoonospin enthält Krystallwasser; allerdings liefert nur das bei 220 bis 221° schmelzende Product brauchbare Zahlen. Wenn man bedenkt, dass das hochschmelzende Isomere sich langsam aus viel Wasser, das niedrigschmelzende aber rasch aus wenig[1] Wasser ausscheidet, so dürfte der geringere Wassergehalt des letzteren dadurch erklärt werden

[1] Die Ausscheidung erfolgt so rasch, dass die Flüssigkeit noch warm bleibt.

können. Der geringe Wassergehalt des niedrigschmelzenden Präparates rührt nach meiner Ansicht nur von jenen Antheilen her, die sich am spätesten ausgeschieden haben.

I. 0·4273 *g* lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 195 bis 197°) verloren bei 120° 0·0092 *g* an Gewicht.

II. 0·5645 *g* lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 195 bis 197°) verloren bei 105° 0·0133 *g* an Gewicht.

III. 0·1977 *g* lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 220°) verloren bei 120° 0·0155 *g* an Gewicht.

IV. 0·1084 *g* lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 220°) verloren bei 120° 0·0104 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{24}H_{24}O_{11}+2\frac{1}{2}H_2O$
	I	II	III	IV	
H_2O	2·15	2·35	7·84	8·39	8·44

Zu erwähnen ist noch, dass das Pseudoonospin sein Krystallwasser zum größten Theile schon im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich aus Pseudoonospin einerseits Zucker (durch Reductionsvermögen und als Osazon nachgewiesen), anderseits eine amorphe Substanz. Alle Bemühungen, letztere in krystallisierte Form zu bringen, scheiterten bisher. Ich habe Pseudoonospin unter den verschiedensten Bedingungen mit Schwefelsäure der verschiedensten Concentrationen behandelt, erhielt jedoch nur ein einziges Mal eine geringe Menge eines krystallisierten Spaltungsproductes.

Mehr zur Controle der Formel als zur Structurermittlung habe ich einige Derivate des Pseudoonospins dargestellt, deren Beschreibung noch kurz folgen soll.

Acetylpseudoonospin.

0·5 *g* Pseudoonospin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gegossen, wodurch die Ausscheidung einer krystallinischen weißen

Substanz bewirkt wurde. Dieselbe wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und auf diese Weise in Form blendend weißer Nadeln vom Schmelzpunkte 188 bis 189° erhalten.

Das Acetylpseudoonospin ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol, sowie in Eisessig leicht löslich.

0·2227 *g* Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·1001 *g* H_2O und 0·4786 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{30}O_{14}$ (3 Acetyle)	$C_{32}H_{32}O_{15}$ (4 Acetyle)	$C_{34}H_{34}O_{16}$ (5 Acetyle)
C	58·61	58·63	58·54	58·45
H	4·99	4·86	4·87	4·87

Aus der Analyse ist nicht zu entnehmen, wie viele Acetylgruppen in das Molecül eingetreten sind. Durch Verseifung und Bestimmung der gebildeten Essigsäure durch Destillation mit Phosphorsäure konnte man auch nicht zum Ziele gelangen, da Pseudoonospin unter diesen Umständen ebenfalls saure Producte liefert. Um wenigstens einen beiläufigen Anhaltspunkt für die Anzahl der Acetyle zu erhalten, habe ich das Moleculargewicht des Acetylproductes bestimmt; die Bestimmung geschah ebullioskopisch unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{32}H_{32}O_{15}$ (4 Acetyle)
1.	17·56 *g*	0·2972 *g*	1·693	0·065°	658	656
2.	17·56 *g*	0·5592 *g*	3·184	0·140°	575	

Es scheinen demnach vier Acetylgruppen in das Molecül eingetreten zu sein, wofür auch die Untersuchung des Buttersäureesters des Pseudoonospins spricht. Um zu untersuchen, ob sich das Acetylderivat thatsächlich vom unveränderten Pseudoonospin ableitet, wurde es mit Kalilauge verseift, wobei es in Pseudoonospin (Schmelzpunkt 221°) und Essigsäure zerfiel.

Bemerkenswert war hiebei, dass das Pseudoonospin zuerst gallertartig zur Ausscheidung kam und erst allmählich krystallisierte, eine Erscheinung, die ich an der Substanz auch schon früher beobachtet hatte.

Butyrylpseudoonospin.

0·5 *g* Pseudoonospin wurde mit Buttersäureanhydrid und etwas Natriumbutyrat 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde erkalten gelassen, mit verdünnter Sodalösung und schließlich noch mit etwas fester Soda versetzt. Aus der vorher am Wasser schwimmenden Flüssigkeit schied sich ein Öl aus, das zu Boden fiel.

Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt; nachdem der Äther verdampft war, blieb ein harzartiger Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen krystallisierte.

Nachdem noch zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert worden war, zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 116°.

Das Butyrylpseudoonospin krystallisiert in blendend weißen, flachen, spröden, mehrere Millimeter langen Nadeln, die oft zu Büscheln vereinigt auftreten.

Mit concentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, liefern sie einen intensiven Geruch nach Buttersäure, womit sie sich als Ester dieser Säure zu erkennen geben.

0·1540 *g* Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·0903 *g* H_2O und 0·3523 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{36}H_{42}O_{14}$ (3 Butyryl)	$C_{40}H_{48}O_{15}$ (4 Butyryl)	$C_{44}H_{54}O_{16}$ (5 Butyryl)
C	62·39	61·89	62·50	63·00
H	6·51	6·02	6·25	6·44

Es ist somit ein Tetrabutyrylpseudoonospin gebildet worden, womit die Auffassung, dass das Acetylpseudoonospin vier Acetylgruppen enthält, eine neue Stütze erhielt.

C. In Alkohol am leichtesten lösliche Fraction.

Diese Fraction, eine schwach gelbliche, undeutlich krystallinische Masse, bestand ebenfalls aus mehreren Stoffen. Ich

habe mich vorläufig damit begnügt, dieselben voneinander zu trennen und behalte mir eine eingehendere Untersuchung für einen späteren Zeitpunkt vor.

Die Trennung geschah auf folgende Weise: Die Substanz wurde mit Wasser so lange ausgekocht, bis nichts Nennenswertes mehr in Lösung gieng. Die einzelnen Auskochungen lieferten beim Erkalten flockige Ausscheidungen, die beim Eintrocknen stark zusammenschrumpfen und schließlich spröde, krümelige Massen vorstellen, die zwischen 120 bis 130° schmelzen. Diese Substanz bildet die Hauptmenge der ganzen Fraction. Sie scheint zu den Glucosiden zu gehören, da beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Zucker abgespalten wird (qualitativ nachgewiesen), während gleichzeitig eine amorphe, harzartige Substanz auftritt. Letztere ist der aus Pseudoonospin durch Säuren erhaltenen Verbindung in Bezug auf Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sehr ähnlich.

Der nach dem Auskochen der Fraction *C* mit Wasser bleibende Rückstand wurde nun in heißem Alkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Hiebei schieden sich nadelförmige Krystalle nebst einer geringen Menge undeutlich krystallinischer Substanz aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 100°, war aber nicht sehr scharf erkenntlich, da schon einige Grade vorher Sintern eintrat. Das Filtrat von diesem Körper wurde mit wenig heißem Wasser versetzt, wodurch abermals Krystallausscheidung bewirkt wurde; die Krystalle bestehen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol aus Nadeln, die zwischen 220 und 230° schmelzen.

In der von diesen Krystallen abfiltrierten Flüssigkeit ist noch eine Substanz enthalten, die durch weiteren Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht werden kann. Letztere bildet eine krümelige, nahezu farblose Masse, die unter dem Mikroskope deutliche Krystallstructur zeigt (man bemerkt unregelmäßig begrenzte Blätter); der Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 130°.

Wie schon aus den Schmelzpunkten ersichtlich, sind alle so gewonnenen Stoffe noch nicht vollkommen rein, sondern müssen noch weiter durch Umkrystallisieren gereinigt werden;

immerhin dürfte aber das geschilderte Verfahren zur Trennung der einzelnen, die Fraction *C* zusammensetzenden Substanzen ganz gut geeignet sein.

Aus all' dem Gesagten geht hervor, dass die im Anfange geschilderte Methode zur Ononindarstellung durchaus kein einheitliches Product liefert. Da es nicht ohneweiters als ausgeschlossen gelten kann, dass die Behandlung des alkoholischen Extractes mit Bleioxyd selbst bei so niederer Temperatur (30 bis 40°) von Einfluss auf die Zusammensetzung des Präparates ist, so habe ich die Firma E. Merck gebeten, mir Ononin ohne Verwendung von Bleioxyd herzustellen zu versuchen.

Die genannte Firma, die sich auch hierin wieder sehr entgegenkommend zeigte, sandte mir nun vor einiger Zeit eine Ononinprobe, die nach einem neuen Verfahren hergestellt[1] worden war und die nahezu reines Ononin vorstellte.

Ich werde vorerst mit einer größeren Menge nach diesem Verfahren hergestellten Ononins meine Versuche fortsetzen und erst dann die weitere Untersuchung aller übrigen nach der Bleioxydmethode erhaltenen Substanzen in Angriff nehmen, wobei ich hoffe, auch feststellen zu können, ob und in welchem Zusammenhange sie mit dem eigentlichen Ononin stehen.

Der hohen kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir durch Gewährung einer Subvention von 300 Kronen die Fortführung meiner Untersuchung ermöglichte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

[1] Das Verfahren werde ich seinerzeit mittheilen.

Über die Alkylierung des Pyrogallols und einige Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers

von

Wilhelm Hirschel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1901.)

Schon 1882 theilte August Wilhelm Hoffmann[1] mit, dass bei der Darstellung des Pyrogalloltriäthyläthers mit Jodäthyl und Kali ein Körper auftrete, »der zum Nachdenken auffordert und den er noch nicht in hinreichender Menge erhalten habe, um seine Natur aufzuklären«.

Später haben Herzig und Zeisel[2] im Verlaufe ihrer Untersuchungen über den Bindungswechsel bei Phenolen die Alkylierung des Pyrogallols wieder aufgegriffen, um zu zeigen, dass neben dem Pyrogalloltriäthyläther ein Gemenge entsteht, das geringeren Äthoxyl- und einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist als der eigentliche Triäther, eine Thatsache, die sich nur aus der Annahme erklären ließ, dass bei Phenolen mit Hydroxylen in Metastellung Verbindungen auftreten, welche die neu eingetretenen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden haben.

Diese Beobachtungen ließen es wünschenswert erscheinen, die Alkylierung des Pyrogallols zum Gegenstand einer näheren Untersuchung zu machen und die Isolierung der Reactionsproducte anzustreben.

Wenn man das Pyrogallol mit Bromäthyl und Kali äthyliert, erhält man der Hauptmenge nach Triäthyläther und daneben

[1] Berl. Ber., 11, S. 800.

[2] Monatshefte für Chemie, 10, S. 150.

ein Gemisch von mehreren Ölen. Um dieses zu trennen, musste es der fractionierten Destillation im Vacuum unterworfen werden.

Ich erhielt nach wiederholter Anwendung dieser Trennungsmethode im wesentlichen folgende Fractionen, deren Siedepunkte bei 15 *mm* Druck bestimmt wurden:

I. Fraction,	121°	28 *g*		aus 500 *g* Pyrogallol.
II. »	136—138°		Triäther	
III. »	143—144°	34 *g*		
IV. »	149—150°			
V. »	höchst siedende Antheile	30 *g*		

Als nach häufiger Wiederholung der Destillation die Fractionen I, III und IV nur durch kleine Zwischenfractionen getrennt waren und erstere bei constanter Temperatur übergiengen, konnte ich zur Analyse schreiten.

Die beiden letzten Fractionen (III und IV) wiesen bei ihrer Verbrennung denselben Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff auf, und zwar stimmte dieser mit Tetraäthylpyrogallol überein. Über die Zahl der an Sauerstoff gebundenen Äthylgruppen musste die Äthoxylbestimmung entscheiden.

Bei Fraction III ergab nur jene Äthoxylbestimmung, die Zeisel[1] für flüchtige Substanzen angegeben hat, constante Werte: sie wiesen auf einen Äthylpyrogalloltriäthyläther hin. Diese Constitution der Verbindung konnte man umso eher annehmen, da ich in der Lage war, ein Dinitroderivat derselben darzustellen, dessen Äthoxylbestimmung die von der Theorie geforderten Zahlen ergab.

Die Constitution des als Fraction IV vorliegenden Körpers, der nach dem Ergebnis seiner Verbrennung, mit dem Äthylpyrogalloltriäthyläther isomer sein musste, konnte ich nicht mit Sicherheit bestimmen.

Die Äthoxylbestimmung ergab zwar Zahlen, die jenen ziemlich nahe kamen, die von einem Diäthylpyrogalloldiäthyläther gefordert werden. Es waren jedoch die Ergebnisse bei verschiedenen Bestimmungen zu wenig constant, um darauf einen Constitutionsbeweis gründen zu können; anderseits

[1] Monatshefte für Chemie, 7, S. 406.

gelang es mir nicht, ein festes Derivat dieser Verbindung darzustellen.

Das bei weitem interessanteste Reactionsproduct der Alkylierung ist Fraction I.

Mit Rücksicht auf die Constanz des Siedepunktes musste ich diese Fraction für eine einheitliche Verbindung halten. Mehrfach wiederholte Verbrennungen wiesen darauf hin, dass hier ein Körper vorliege, der weniger Sauerstoff und mehr Kohlenstoff enthielt, als irgend einem Äthylderivat des Pyrogallols entsprechen konnte.

Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung ließen auf eine Verbindung schließen, die folgender Formel entsprach:

$$C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2.$$

Bestätigt wurde diese Annahme durch die Darstellung eines gut charakterisierten Nitroderivates, dessen Analysen mit

$$C_6(NO_2)_2H(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$$

übereinstimmten. Weiters gelang es, das Verseifungsproduct des Öles zu erhalten, welches bei der Verbrennung Werte ergibt, die der Formel

$$C_6H_3(C_2H_5)(OH)_2$$

genau entsprechen.

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung voraussetzend, versuchte ich nun durch Oxydation des Öles die Structur dieser Verbindung aufzuklären. Ich hoffte zu einer Carbonsäure des Resorcins oder Brenzkatechins zu gelangen, erhielt aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung und mit Chromsäure in Eisessig kein greifbares Resultat.

Einen besseren Einblick in die Constitution des Öles gewährten die qualitativen Reactionen des Verseifungsproductes. Diese erinnern, wie unten gezeigt wird, an die Reactionen der Orthodioxybenzole, und es wäre hiernach dieses Öl vorläufig als ein Äthylbrenzkatechindiätyläther anzusprechen, ohne aber mit dieser Bezeichnung näheren Aufschlüssen über die Constitution dieser Verbindung vorgreifen zu wollen. Es soll vielmehr diese Substanz noch Gegenstand einer genauen

Untersuchung sein, welche hauptsächlich auf den Stellungsnachweis der vorhandenen Hydroxyle hinzielen wird.

Es entsteht nun die Frage, wie dieser Körper bei der Alkylierung des Pyrogallols entstehen konnte.

Hiefür gibt es zwei Möglichkeiten: erstens, dass bei der Alkylierung eine »innere Reduction« stattfindet, indem etwa ein Theil partiell äthyliert und von der überschüssigen alkalischen Pyrogallollösung reduciert wird; zweitens, was viel näher liegt, dass die Entstehung des Körpers in einer Verunreinigung des Pyrogallols zu suchen ist.

Was zunächst die Möglichkeit der Verunreinigung betrifft, so ist zu bemerken, dass ein dem Pyrogallol etwa beigemengtes Brenzkatechinderivat die erwähnte Verbindung nicht liefern könnte, da dieses bei seiner Alkylierung, wie bereits Herzig und Zeisel[1] gefunden haben, nur Brenzkatechindiäthyläther und keine Homologen gibt.

Ebenso ist es im vorhinein unwahrscheinlich, dass die Verunreinigung aus dem Äthylbrenzkatechin selbst, dem Verseifungsproduct des Äthers bestehe, da ersteres ein leichtflüssiges Öl ist und Pyrogallol durch Sublimation gereinigt wird. Zudem sind Äthylderivate bis jetzt in der Natur kaum bekannt. Es könnte allerdings der Einwand gemacht werden, dass es ein Dimethylderivat sei; dagegen wurde aber, wie weiter unten ersichtlich ist, ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht.

Obwohl nun nach diesen Ergebnissen an eine Verunreinigung kaum zu denken war, so musste doch eine solche in Erwägung gezogen werden, da sich in der Literatur über den Schmelzpunkt des Pyrogallols stark differierende Angaben vorfinden.

So hat Stenhouse[2] diesen schon 1875 zu 131·5 angegeben. Später machte auch Etti[3] darauf aufmerksam, dass ein von ihm dargestelltes Pyrogallol zu seiner Überraschung bei 131° schmolz, während er in den Lehrbüchern 115° an-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 10, S. 152.

[2] Annalen, 179, S. 236.

[3] Berl. Ber., 11, S. 1882.

gegeben fand, und stellte eine Untersuchung diesbezüglich in Aussicht. Aber trotz dieser Beobachtungen wurden noch lange nachher allgemein 115° als Schmelzpunkt des Pyrogallols angegeben, bis endlich Cazeneuve[1] in einer Untersuchung feststellte, dass chemisch reines Pyrogallol, welches er aus dessen Anilinverbindung bereitete, bei 132·5° schmilzt, während das Handelsproduct meist den Schmelzpunkt 115° aufweist.

In der That zeigte das Pyrogallol, von dem ich ausgegangen war, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, den Schmelzpunkt 115°, ein Umstand, der zunächst bewies, dass mein Ausgangsmaterial verunreinigt war.

Um daher die Frage nach der Entstehungsursache des Dioxyderivates zu entscheiden, wurde Pyrogallol vom Schmelzpunkte 132° (Acidum pyrogallicum bisublimatum Ph. G. III und Ph. Austr. VII von Merk in Darmstadt) unter denselben Bedingungen der Alkylierung unterworfen. Es konnte dabei constatiert werden, dass auch dieses Pyrogallol die erwähnte Verbindung in derselben Ausbeute liefert.

Da man nun, soviel bis jetzt bekannt ist, Pyrogallol vom Schmelzpunkte 132° als chemisch rein ansehen muss, so sieht man sich zur Annahme genöthigt, dass eine »innere Reduction« bei der Alkylierung des Pyrogallols stattfindet; es sei denn, dass neue Ergebnisse die Sache in anderem Lichte erscheinen lassen.

Im zweiten Theile dieser Arbeit ist eine Anzahl neuer Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers beschrieben, die ich in der Absicht darstellte, sie zum Aufbau höherer Phenole zu verwenden.

Ich gedachte nämlich, im Anschlusse an die interessanten Arbeiten Lobry de Bruyn's[2] Umsetzungen des substituierten Pyrogalloltriäthyläthers mit Natriumäthylat zu studieren, und war daher bestrebt, Brom- und Bromnitroverbindungen des Triäthers darzustellen.

Es gelang auch, eine Bromnitro- und eine Bromdinitroverbindung zu gewinnen, für die sich folgende Constitution beweisen ließ:

---

[1] Comptes-rendus, 114, S. 1485.

[2] Rec. trav. chim., IX, 184; XIII, 101.



OC_2H_5 (1), OC_2H_5 (2), OC_2H_5 (3), Br (4), NO_2 (5) — OC_2H_5 (1), OC_2H_5 (2), OC_2H_5 (3), Br (4), NO_2 (5), NO_2 (6)

Weiters wurde eine Monosulfosäure und ein Tribromderivat des Pyrogalloltriäthyläthers und ein Monobrompyrogalloldiäthyläther dargestellt.

Im folgenden will ich die hier skizzierten Resultate näher beschreiben.

I. Theil.

Die Alkylierung des Pyrogallols mit Bromäthyl und Kali.

Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man auf ein Molecül Pyrogallol vier Molecüle Ätzkali verwendet. Man nimmt die Reaction in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate vor, indem man zur alkoholischen Kalilösung das in Alkohol gelöste Pyrogallol zufließen lässt und hierauf allmählich ungefähr sechs Molecüle Bromäthyl zufügt. Die Reaction, die anfangs sehr heftig ist, wird durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bromäthyls und des Alkohols versetzt man mit Wasser und Kalilösung und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherlösung wird wiederholt mit wässerigem Kali gewaschen, bis sie hellgelb ist und letzteres sich nicht mehr schwarz färbt.

Der Äther hinterlässt nach dem Abdestillieren ein braunes Öl, das ungefähr 70% des verwendeten Pyrogallols ausmacht. Wenn man das Kalilösliche nochmals äthyliert, lässt sich die Ausbeute auf 100% erhöhen. Das rohe Product lässt man in einer Schale stehen, worauf es zu einer festen, aber immerhin noch von Öl durchtränkten Masse erstarrt. Die auskrystallisierende Substanz ist der Pyrogalloltriäthyläther, der ungefähr 70 bis 80% des Rohproductes bildet.

Der Triäther wird bei Zimmertemperatur abgesaugt. Da dieser in dem ihn begleitenden Öle äußerst leicht löslich ist,

muss man ihn mehrmals bei niedriger Temperatur (bis —10°) ausfrieren.

Die fractionierte Destillation im Vacuum.

Das auf diese Weise vom Triäther gereinigte Öl ist, wie zu erwarten war, ein Gemenge. Um dieses zu trennen, unterwarf ich es der fractionierten Destillation im Vacuum. Das ganze Öl destilliert anfangs unter einem Drucke von 15 *mm* zwischen 137 bis 150° über. Da nur durch häufige und langwierige Wiederholung der Destillation die Siedepunktsdifferenz auf 30° vergrößert werden konnte, benützte ich einen Hempelaufsatz für Vacuumdestillation, den ich in der »Österreichischen Chemikerzeitung« Nr. 21[1] beschrieben habe.

Die tiefste Fraction wird durch fünf- bis sechsmaliges Destillieren fast vollständig isoliert. Schwierig war nur die Trennung der Fractionen II (136 bis 138°), III (143 bis 144°) und IV (149 bis 150°), da hier die Siedepunktsdifferenzen so gering sind, dass eine Trennung im Vacuum kaum erreichbar schien. Um den Druck während der Destillation constant zu halten, benützte ich einen einfachen Druckregulator nach Krafft,[2] der sich gut bewährte. In Fraction II (136 bis 138°) häuft sich der noch gelöste Triäther an, den man nach mehreren Destillationen immer wieder ausfrieren lässt und absaugt, wodurch die Isolierung der benachbarten Fractionen beschleunigt wird.

Die tiefste Fraction siedet unter 15 *mm* Druck constant bei 121° und besteht aus

Äthylbrenzkatechindiäthyläther.

Dieser bildet ungefähr 6 bis 7% des angewendeten Pyrogallols und ist jedesmal bei drei verschiedenen Darstellungen, zu denen Ausgangsmaterial verschiedener Herkunft verwendet wurde, entstanden.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

I. 0·2514 *g* Substanz gaben 0·679 *g* Kohlensäure und 0·210 *g* Wasser (aus Fraction 124 bis 126° der ersten Darstellung).

---

[1] Vergl. Chem. Centralblatt, 1900, II, S. 1193.

[2] Berl. Ber., XV, 1693.

II. 0·215 *g* Substanz gaben 0·5791 *g* Kohlensäure und 0·1795 *g* Wasser (aus Fraction 120 bis 124° der zweiten Darstellung).

III. Dieselbe Fraction wurde nochmals destilliert und die Mittelfraction 121 bis 122° verbrannt: 0·191 *g* Substanz gaben 0·5183 *g* Kohlensäure und 0·1578 *g* Wasser.

III *a*. 0·2000 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4485° Jodsilber.

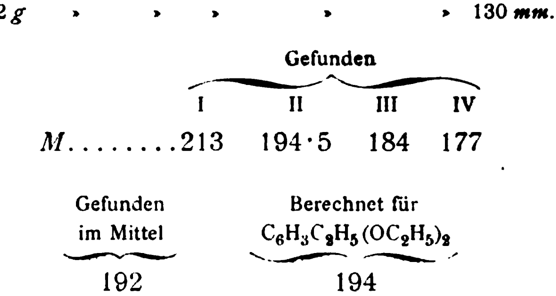
In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_3C_2H_5(OC_2H_5)_2$
	I	II	III	III*a*	
C........	73·62	73·44	74·07	—	74·22
H.......	9·37	9·3	9·18	—	9·32
OC_2H_5 ...	—	—	—	42·86	46·39

Was die Äthoxylbestimmung anlangt, so ist zu bemerken, dass man nach der üblichen Methode keine constanten Zahlen erhält.

Das Ergebnis von vier Dampfdichtebestimmungen nach Bleier und Kohn ist aus folgender Aufzeichnung ersichtlich. Die Constante des Apparates war 1340.

I. 0·0223 *g* Substanz gaben eine Druckveränderung von 140 *mm*.
II. 0·0184 *g* » » » » » 127 *mm*.
III. 0·0147 *g* » » » » » 107 *mm*.
IV. 0·0172 *g* » » » » » 130 *mm*.



	Gefunden			
	I	II	III	IV
M........	213	194·5	184	177

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_6H_3C_2H_5(OC_2H_5)_2$
192	194

Äthylbrenzkatechin.

Um den Äthylbrenzkatechindiäthyläther zu verseifen, werden 3 *g* mit 30 cm^3 Jodwasserstoffsäure zwei Stunden lang gekocht. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung, mit schwefeliger Säure und viel Wasser gewaschen, hinterlässt beim Abdestillieren ein rothbraunes Öl.

Da dieses nicht krystallisieren wollte, wurde es im Vacuum destilliert. Es geht als leichtflüssiges, farbloses Liquidum über, das sich beim Stehen an der Luft ein wenig bräunt und beim Abkühlen auf —10° nur etwas dickflüssiger wird, ohne zu erstarren.

Das Verseifungsproduct zeigt folgende Reactionen, die mit denen eines Orthodioxyderivates des Benzols eine große Ähnlichkeit zeigen. Eisenchlorid gibt eine schmutziggrüne Färbung, die bei Zusatz von einigen Tropfen Natriumcarbonat in ein intensives Violett und bei weiterem Zusatz von Natriumcarbonat in Rubinroth übergeht. Mit Bleizucker entsteht eine voluminöse Fällung; ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reduciert. Da die Verbindung in Wasser unlöslich ist, mussten die Reactionen in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen werden.

0·2325 *g* Substanz gaben 0·5912 *g* Kohlensäure und 0·157 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3C_2H_5(OH)_2$
C........	69·39	69·56
H........	7·50	7·24

Die Analyse stimmt demnach auf ein Dioxymonoäthylbenzol.

Durch zweistündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat erhält man ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte 53°. Es ist ein weißer Körper, der noch nicht analysiert wurde.

Dinitroäthylbrenzkatechindiäthyläther.

2 *g* des Äthers werden vorsichtig und tropfenweise mit 5 *g* rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) versetzt. Da die Reaction äußerst stürmisch ist, muss sie durch Kühlen gehemmt werden. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man noch drei Minuten auf dem Wasserbade. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelbes Öl aus, das nach kurzer Zeit erstarrt. Der Nitrokörper wird abfiltriert und aus 95 procentigem Alkohol

umkrystallisiert. Er krystallisiert daraus in centimeterlangen, grünlichweißen Nadeln vom Schmelzpunkte 83°. Aus 1 *g* Äther erhält man 0·7 *g* Nitrokörper vom richtigen Schmelzpunkte.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen, die mit den für $C_6H(NO_2)_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ berechneten in Einklang stehen.

I. 0·2179 *g* Substanz gaben 0·4063 *g* Kohlensäure und 0·1143 *g* Wasser.
II. 0·2010 *g* » » 0·373 *g* » » 0·1050 *g* »
III. 0·2275 *g* » » 19·5 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 747 *mm* Druck.
IV. 0·2100 *g* Substanz gaben 17·7 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 750 *mm* Druck.
V. 0·2178 *g* Substanz gaben 18·5 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 746·2 *mm* Druck.
VI. 0·2192 *g* Substanz gaben 0·3652 *g* Jodsilber nach Zeisel.
VII. 0·1862 *g* » » 0·2997 *g* » » »
VIII. 0·1824 *g* » » 0·3103 *g* » » »

In 100 Theilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	50·84	50·46	—	—	—	—	—	—
H	5·84	5·81	—	—	—	—	—	—
N	—	—	9·91	9·69	9·71	—	—	—
OC_2H_5	—	—	—	—	—	31·85	30·77	31·52

	Berechnet für $C_6H(NO_2)_2C_2H_5(OC_2H_5)_2$
C	50·59
H	5·64
N	9·86
OC_2H_5	31·66

In den alkoholischen Laugen, die beim Umkrystallisieren zurückbleiben, scheint ein Körper mit niedrigerem Schmelzpunkte, wahrscheinlich ein Mononitroderivat, vorhanden zu sein, das aber nicht isoliert wurde.

Bromnitroäthylbrenzkatechindiäthyläther.

Zu 2 *g* des Äthers, den man in 5 *cm*³ Eisessig gelöst hat, lässt man unter Kühlung und Umschütteln 1·7 *g* Brom tropfenweise zufließen. Die Bromfarbe verschwindet dabei vollständig

unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Man verdünnt mit Wasser, stumpft die Essigsäure mit Kalilauge ab und nimmt das herausfallende Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung muss mit Kali gewaschen werden, da beim Bromieren schwache Verseifung eintritt. Der Äther lässt beim Abdestillieren ein gelbes Öl zurück, das nicht erstarrt. Man versetzt dieses hierauf mit der vier- bis fünffachen Menge HNO_3 (sp. G. 1·4) und schüttelt einige Zeit kräftig durch. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung dunkelbraun und wird hellgelb, wenn die Reaction den Höhepunkt erreicht hat. Die Hauptmenge des entstandenen Nitrokörpers ist als Öl ungelöst vorhanden und wird nach kurzer Zeit fest. Die gebildete Substanz besitzt eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit und fällt aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 78° aus.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz stimmen auf $C_6HNO_2BrC_2H_5(OC_2H_5)_2$.

I. 0·2355 *g* Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0·1406 *g* Bromsilber.
II. 0·2089 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3048 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6NO_2HBrC_2H_5(OC_2H_5)_2$
	I	II	
Br	25·42	—	25·14
OC_2H_5	—	27·89	28·30

Die hier beschriebene Bromnitroverbindung wurde zu dem Zwecke dargestellt, um den Beweis zu erbringen, dass hier ein Äthyl- und nicht ein Dimethylderivat vorliege. Gelingt es nämlich noch, eine Nitrogruppe substituierend einzuführen, so sind alle sechs Wasserstoffe am Benzolkern durch Radicale ersetzt, von denen eines die Äthylgruppe sein muss.

In der That erhält man beim Behandeln der Bromnitroverbindung mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) einen Körper, der aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 65 bis 66° schmilzt und welcher, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, zwei Nitrogruppen enthält.

0·2069 *g* im Vacuum getrockneter Substanz ergaben 12·6 cm^3 Stickstoff bei 10° C. und 749·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_2Br(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$
N	7·27	7·73

Die Fraction III besteht aus

Äthylpyrogalloltriäthyläther.

Die Verbindung bildet ungefähr 5 bis 8% des Ausgangsmateriales und wurde in wechselnder Ausbeute erhalten. Während man bei der ersten Darstellung eine deutliche Trennung erreichen konnte, machte ihre Isolierung bei der zweiten Darstellung größere Schwierigkeiten. Sie siedet unter einem Druck von 15 *mm* bei 143°.

I. 0·1988 *g* Substanz gaben 0·5160 *g* Kohlensäure und 0·1697 *g* Wasser.
II. 0·2214 *g* Substanz gaben 0·5734 *g* Kohlensäure und 0·1828 *g* Wasser.
III. 0·205 *g* Substanz gaben 0·574 *g* AgJ. Äthoxylbestimmung »im Rohr«.
IV. 0·195 *g* Substanz gaben 0·5451 *g* AgJ. Äthoxylbestimmung »im Rohr«.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6C_2H_5H_2(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	IV	
C........	70·77	70·61	—	—	70·60
H	9·59	9·19	—	—	9·26
OC_2H_5 ...	—	—	53·53	53·43	56·73

Aus dieser Fraction konnte mit rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) ein

Dinitroäthylpyrogalloltriäthyläther

erhalten werden. Man verfährt hiebei ebenso wie beim Nitrieren der Fraction I, nur muss man hier noch behutsamer vorgehen und die Reaction durch starkes Abkühlen mäßigen, da sonst das ganze Öl oxydiert wird. Die Ausbeuten sind, der leichten Oxydierbarkeit des Körpers entsprechend, geringer. Man erhält aus 1 *g* ungefähr 0·5 *g* Nitrokörper. Beim Eindampfen der vom Nitrokörper abfiltrierten Salpetersäure wurde ein Krystallbrei

erhalten, der sich als Oxalsäure erwies. Die Nitroverbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 51°, die lichtempfindlich sind und nach einiger Zeit dunkelgelb werden. Aus den Laugen lässt sich durch fractioniertes Fällen mit Wasser ein Körper isolieren, der bei 45° schmilzt und der vorläufig noch nicht untersucht wurde; er ist wahrscheinlich ein Mononitroderivat. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers vom Schmelzpunkte 51° gab folgendes Resultat:

I. 0·1720 *g* Substanz gaben 0·3212 *g* Kohlensäure und 0·101 *g* Wasser.
II. 0·224 *g* Substanz gaben 16·5 *cm*³ Stickstoff bei 16° C. und 753·5 *mm* Druck.
III. 0·1484 *g* Substanz gaben 0·3160 *g* AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(NO_2)_2C_2H_5(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	
C	50·90	—	—	51·17
H	6·8	—	—	6·1
N	—	8·65	—	8·55
OC_2H_5	—	—	40·70	41·13

Die nächst höhere Fraction IV siedet bei 149 bis 150° und bildet ungefähr 2 bis 3% des Ausgangsmateriales.

Die Verbrennung gibt Zahlen, die mit denen übereinstimmen, die von einem Tetraäthylpyrogallol gefordert werden.

I. 0·2234 *g* Substanz gaben 0·575 *g* Kohlensäure und 0·1857 *g* Wasser.
II. 0·211 *g* Substanz gaben 0·5459 *g* Kohlensäure und 0·1762 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(C_2H_5)_2H_2(OC_2H_5)_2O$
	I	II	
C	70·18	70·54	70·60
H	9·26	9·3	9·26

Die Äthoxylzahlen nähern sich zwar jenen, die der Verbindung

$$C_6(C_2H_5)_2H_2(OC_2H_5)_2O$$

entsprechen, schwanken aber innerhalb 36 und 46%, eine Erscheinung, die noch weiterer Aufklärung bedarf.

II. Theil.

Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers.

Pyrogalloltriäthyläthersulfosäure.

Die Sulfosäure erhält man durch Auflösen von 10 *g* Triäther in 30 *g* concentrierter Schwefelsäure in der Kälte. Behufs Darstellung des Baryumsalzes wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Es krystallisiert aus Wasser in warzenförmigen Krystallen mit zwei Molecülen Wasser.

I. 0·2451 *g* Substanz gaben 0·3473 *g* Kohlensäure und 0·119 *g* Wasser.
II. 0·279 *g* Substanz gaben 0·3485 *g* Kohlensäure und 0·1053 *g* Wasser.
III. 0·4258 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·022 *g* Gewichtsverlust und nach dem Glühen 0·1293 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $[C_6H_2(OC_2H_5)_3SO_3]_2Ba+2H_2O$
	I	II	III	
C	38·64	38·33	—	38·31
H	5·47	4·73	—	5·06
Ba	—	—	17·87	18·23
H_2O	—	—	5·04	4·8

Aus der Lösung des Baryumsalzes wurde durch Versetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat das Kalisalz bereitet.

0·377 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1011 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2SO_3K(OC_2H_5)_3$
K	12·02	11·92

Bei einem Versuche, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die freie Säure darzustellen, zeigte es sich, dass die Sulfosäure schon beim vollständigen Eindampfen auf dem

Wasserbade unter Aufnahme von H_2O in $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ und H_2SO_4 zerfällt. Wenn man jedoch die am Wasserbade concentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eindampft, lässt sich die freie Säure in warzenförmigen Krystallen gewinnen. Ein weiterer Versuch, aus dem Kalisalz durch Schmelzen mit Cyankali das Nitril darzustellen, führte zu keinem Resultat.

Tribrompyrogalloltriäthyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man den Triäther in wenig Eisessig und fügt unter Kühlung tropfenweise einen Überschuss von Brom zu. Unter starker Bromwasserstoffentwickelung und Erwärmung werden drei Molecüle Brom verbraucht. Man stellt das Reactionsgemisch einige Zeit unter eine Vacuumglocke über Ätzkalk, worauf der Tribromtriäthyläther auskrystallisiert. Dieser wird vom beigemengten Öle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt stimmt merkwürdigerweise mit dem des Pyrogalloltriäthyläthers überein und ist 38 bis 39°.

I. 0·206 *g* Substanz ergaben 0·316 *g* Jodsilber nach Zeisel.
II. 0·403 *g* Substanz gaben 0·5069 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
	I	II	
OC_2H_5	29·32	—	30·21
Br	—	53·56	53·65

Monobrompyrogalloldiäthyläther.

Fügt man zu einer Lösung von 5 *g* Triäther in 30 bis 40 *g* Eisessig 4 *g* (1 Molecül) Brom, so bleibt der freiwerdende BrH im Eisessig gelöst. Stellt man hierauf die hellgelbe Lösung einige Stunden aufs Wasserbad, so färbt sie sich ganz dunkelbraun, indem zum Theil eine Verseifung eintritt, die folgender Gleichung entspricht:

$$C_6H_2Br(OC_2H_5)_3 + BrH = C_6H_2Br(OC_2H_5)_2OH + BrC_2H_5.$$

Verdünnt man nun mit Wasser, so fällt ein braunes Öl aus, das nach mehrstündigem Stehen theilweise krystallisiert. Ist

dies nicht der Fall, so nimmt man es in Äther auf und entzieht der Ätherlösung durch Schütteln mit wässerigem Kali den kalilöslichen Antheil. Beim Ansäuern fällt nun ein braunes Öl aus, das bald von Krystallen durchsetzt ist. Man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Verbindung krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkte 103 bis 104°.

Die Analysen der vacuumtrockenen Verbindung zeigen, dass hier die Verbindung $C_6H_2Br.(OC_2H_5)_2OH$ vorliegt.

I. 0·1915 *g* Substanz ergaben 0·3435 *g* Jodsilber nach Zeisel.
II. 0·2725 *g* Substanz ergaben 0·1966 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Br(OC_2H_5)_2OH$
	I	II	
OC_3H_5	34·30	—	34·37
Br	—	30·70	30·52

Bromnitropyrogalloltriäthyläther.

Man lösst 5 *g* Triäther in wenig Eisessig, gibt 4 *g* (1 Mol.) Brom tropfenweise und unter Kühlung zu, da sonst, wie aus der eben beschriebenen Verbindung hervorgeht, Verseifung eintritt. Beim Versetzen mit Wasser fällt ein schweres Öl zu Boden. Dieses wird im Scheidetrichter von der Essigsäure getrennt und dann mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (sp. G. 1·4) übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung dunkelbraun, und das Öl, das ungelöst in der Salpetersäure vorhanden ist, erstarrt, sowie die Reaction den Höhepunkt erreicht hat. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 104°.

Die Analysen der vacuumtrockenen Substanz geben die von der Formel $C_6BrNO_2H(OC_2H_5)_3$ geforderten Zahlen.

I. 0·2118 *g* Substanz gaben 0·4438 *g* Jodsilber nach Zeisel.
II. 0·3590 *g* Substanz gaben mit Kalk geglüht 0·1974 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6BrNO_2H(OC_2H_5)_3$
	I	II	
OC_2H_5	40·05	—	40·41
Br	—	23·95	23·93

Bromdinitropyrogalloltriäthyläther.

Löst man den zuletzt beschriebenen Nitrokörper in der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51), so tritt noch eine Nitrogruppe ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein fester Körper, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 74° schmilzt.

0·1999 *g* Substanz gaben 12·8 *cm*³ Stickstoff bei 15° C. und 740·6 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_2Br(OC_2H_5)_3$
N........	7·42	7·41

Um die Stellung der Nitrogruppen und des Broms in den beiden letzten Verbindungen zu bestimmen, stellte ich den Mononitropyrogalloltriäthyläther dar, für den Schiffer[1] folgende Constitution nachgewiesen hat:

OC_2H_5 (oben), OC_2H_5, OC_2H_5 (rechts), NO_2 (links) am Benzolring

Man erhält ihn nach der Vorschrift von Benedikt,[2] der eine Dinitroverbindung erhalten haben wollte. Es enthält aber der nach dieser Vorschrift entstehende Körper, wie ebenfalls Schiffer[3] gezeigt hat, nur eine Nitrogruppe. Eine Stickstoffbestimmung beweist dies.

0·2335 *g* Substanz ergaben 11 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 750·1 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_3$
N........	5·54	5·50

---

[1] Berl. Ber., 25, S. 723.

[2] Monatshefte für Chemie, 2, S. 217.

[3] L. c.

Durch Bromieren dieses Körpers musste man ein Bromnitroderivat von folgender Stellung erhalten:

OC_2H_5
OC_2H_5
NO_2 OC_2H_5
Br

und aus dem Vergleich dieser Verbindung mit dem oben beschriebenen Bromnitroderivat vom Schmelzpunkte 105° konnte sich dessen Constitution ergeben.

In der That erhält man beim Bromieren dasselbe Bromnitroderivat von gleichem Schmelzpunkte und weiters bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure den oben beschriebenen Monobromdinitropyrogalloltriäthyläther vom Schmelzpunkte 74°.

Daraus ergibt sich für beide Verbindungen folgende Constitution:

OC_2H_5
OC_2H_5
NO_2 OC_2H_5
Br

für den Monobrommononitropyrogalloltriäthyläther und

OC_2H_5
NO_2 OC_2H_5
NO_2 OC_2H_5
Br

für den Monobromdinitropyrogalloltriäthyläther.

Über Brasilin und Hämatoxylin

(VII. Mittheilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1901.)

Vor einiger Zeit[1] konnten wir nachweisen, dass sich vom Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$ ausgehend ein Acetylproduct darstellen lässt, welches sich von einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$ ableitet. Diese Substanz enthält vier Hydroxylgruppen und es muss in derselben infolge dessen nur Kohlenstoffbindung vorhanden sein. Letzterer Umstand ist sehr wichtig, und wir haben daher von dem weiteren Studium dieses Körpers einigen Aufschluss über die Configuration des Kohlenstoffskelets des Brasilins erwartet. Die Verbindung hat sich aber bis jetzt ziemlich resistent erwiesen, und wir konnten leider noch keine glatte, leicht zu übersehende Spaltung bewirken.

Das erwähnte Derivat entsteht beim vorherigen Reducieren und nachherigen Acetylieren des Brasileïns, und die Ausbeute beträgt im Maximum nur 50% des Ausgangsmaterials. Um die Ausbeute zu verbessern, versuchten wir die Acetylierung bei gleichzeitiger Reduction. Dabei erhielten wir aber eine wesentlich anders zusammengesetzte Verbindung. Dieselbe leitet sich zwar wieder von einem Körper $C_{16}H_{12}O_4$ ab, enthält aber nur drei Acetoxylgruppen. Dieses neue Acetylderivat lässt sich weder durch gewöhnliches Acetylieren, noch durch Acetylieren unter vorausgehender Reduction in das oben erwähnte, bereits früher beschriebene Tetraacetylderivat überführen. Vielmehr

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 207.

wurde die Verbindung bei diesen Reactionen immer unverändert wiedergewonnen. Man muss also eine verschiedene Constitution der beiden Muttersubstanzen annehmen.

Bei diesem Anlasse möge erwähnt werden, dass die beiden aus dem Brasileïn darstellbaren Acetylderivate auch aus dem Körper erhalten wurden, welcher sich bei der Reoxydation des reducierten Brasileïns bildet. Die von Herzig[1] aufgeworfene Frage, ob das Reoxydationsproduct mit Brasileïn identisch ist oder nicht, muss also im Sinne der Identität beantwortet werden.

Die Aufklärung des Mechanismus dieser Reductionen macht zwar einige Schwierigkeiten, ist aber doch, wenn man beispielsweise die zuletzt aufgestellte Constitutionsformel von Perkin und Gilbody[2] berücksichtigt, nicht unmöglich. Wir wollen aber nicht verschweigen, dass andere gewichtige Gründe gegen diese Formel zu sprechen scheinen. Wir möchten vorerst bemerken, dass selbst nicht wesentlich verschiedene Formelbilder, wie z. B. II und III

Perkin und Gilbody

I.

II.

III.

bereits manches besser erklären lassen als das Perkin'sche Schema.

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 744.

[2] Proceedings Chem. Soc., *16*, 105.

Ganz allgemein lässt sich aber gegen alle diese Formeln, welche die Gruppen CH_2 und CH(OH) enthalten, Folgendes geltend machen. Die Bildung des Brasileïns und des Trimethylbrasilons kann man wohl bei diesen Formeln kaum anders deuten als durch Übergang der Gruppen CHOH[1], respective CH_2 in die Gruppe CO. Dabei entsteht die Schwierigkeit, dass die Nichtreducierbarkeit des Brasileïns zu Brasilin[2] sehr schwer zu erklären ist. Es ist außerdem nicht begreiflich, warum bei der Brasilonbildung die Gruppe CHOH intact bleiben sollte, während CH_2 zu CO oxydiert wird. Von all dem aber abgesehen, ist es durch Versuche nachgewiesen, dass bei der Brasilonbildung die alkoholische Hydroxylgruppe betheiligt ist. Trimethylbrasilon entsteht nach Perkin[3] aus Trimethylbrasilin, einem Körper mit einer freien alkoholischen Hydroxylgruppe. Ist die alkoholische Hydroxylgruppe methyliert (Tetramethylbrasilin), so entstehen, wie wir uns überzeugen konnten, bei der Oxydation keine brasilonartigen Verbindungen. Bei Acetylierung der besagten Hydroxylgruppe (Acetyltrimethylbrasilin) bildet sich bekanntlich bei der Oxydation die Dehydroverbindung von Herzig[4], aber auch diese Reaction geht, wie weiter unten gezeigt werden soll, unter Betheiligung der alkoholischen Hydroxylgruppe vor sich. Das Acetyltrimethyldehydrobrasilin ist nämlich in der ursprünglichen Reactionsmasse nicht vorhanden, sondern es entsteht zunächst unter Verseifung des Acetyltrimethylbrasilins das Trimethylbrasilon, und dieses liefert dann bei der Behandlung mit Kalilauge das Trimethyldehydrobrasilin. Der Schluss, dass zur Bildung des Brasilons die Anwesenheit der freien alkoholischen Hydroxylgruppe nothwendig ist, scheint uns daher als absolut gesichert.

Die Entscheidung über die Configuration des Kohlenstoffskelets dieser Verbindungen wird sich am besten treffen

---

[1] Durch die neuerdings von Gilbody und Perkin (Transact. Chem. Society 79, 1396) aufgestellte parachinoïde Formel des Brasileïns wird die Discussion nicht wesentlich beeinflusst.

[2] Schema II ist in dieser Richtung geeigneter, weil bei der Brasileïnbildung eine lactonartige Bindung entstehen würde, welche dieses Verhalten einigermaßen plausibel machen könnte.

[3] Proceedings Chem. Soc., *15*, 27.

[4] Monatshefte für Chemie, *16* 913.



lassen bei der Grundsubstanz des reducierten Acetylderivates, $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$, weil hier alle vier Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören und daher nur unmittelbare Kohlenstoffbindungen berücksichtigt werden müssen. Versucht man dies auf Grund der im Brasilin constatierten beiden Reste

so gelangt man, je nachdem man Gebilde mit einem oder mehreren gemeinsamen Kohlenstoffatomen berücksichtigt, zu einer relativ großen Zahl von Möglichkeiten. Man erhält so Phenylnaphthaline, Benzylindene u. s. w. Wir müssen gestehen, dass die vorliegenden Thatsachen uns in Bezug auf die Auswahl innerhalb dieser möglichen Fälle vorläufig im Stich lassen. Ohne neues, entsprechendes Thatsachenmaterial halten wir das Aufstellen einer Formel selbst nur des Kohlenstoffskelets mindestens für verfrüht.

Unsere weiteren experimentellen Ergebnisse betreffen hauptsächlich die Isomerieverhältnisse bei den Dehydroverbindungen und können leider zur Aufhellung der eigentlichen Constitutionsfrage momentan noch nicht herangezogen werden. Sie dürften wahrscheinlich erst in den letzten Stadien der Discussion eine Rolle zu spielen haben.

Gleichzeitige Reduction und Acetylierung des Brasileïns.

10 *g* Brasileïn werden mit 100 *g* Eisessig, 100 *g* Essigsäureanhydrid, 5 *g* Natriumacetat und einem größeren Überschusse von Zinkstaub am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden gekocht. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub und Eintragen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct als hellgelbe, theilweise krystallinische Masse ab, welche aus einer amorphen und einer krystallinischen Verbindung besteht. Der krystallinische Körper lässt sich rein darstellen durch Umkrystallisieren des ganzen Productes aus Alkohol, Essigäther oder Essigsäure. Er krystallisiert aus diesen Solventien in Form weißer,

glänzender Blättchen, während die amorphe Verbindung in der Lauge bleibt.

Der Schmelzpunkt ist ziemlich schlecht, wurde aber bei verschiedenen Darstellungen constant beobachtet. Die Substanz beginnt bei 170° sich zu bräunen, schmilzt bei 190° bis 195° C. (uncorr.), aber bleibt dabei noch dickflüssig.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

I. 0·2758 *g* Substanz geben 0·6769 *g* Kohlensäure und 0·1106 *g* Wasser.
II. 0·2520 *g* Substanz geben 0·6196 *g* Kohlensäure und 0·0924 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
	I	II	
C	66·93	67·06	67·00
H	4·45	4·07	4·56

Die Acetylbestimmungen nach Wenzel ergaben:

I. 0·3882 *g* Substanz, im Wasserbade verseift, neutralisierten 30·9 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.
II. 0·4862 *g* Substanz, bei 110° 3 Stunden verseift, neutralisierten 38·3 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.
III. 0·2890 *g* Substanz, bei 100 bis 130° etwa 5 Stunden verseift, neutralisierten 21·7 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9O(O.CH_3CO)_3$
	I	II	III	
CH_3CO	34·22	33·87	32·28	32·74

Die Ausbeute an Acetylderivat schwankt zwischen 30 und 50% des angewandten Brasileïns.

Das Acetylproduct lässt sich weder durch directe Acetylierung, noch durch Acetylierung nach vorausgegangener Reduction verändern. Wie die folgenden Analysen zeigen, bekommt man vielmehr den Körper unverändert wieder.

I. 0·2594 *g* Substanz liefern 0·6350 *g* Kohlensäure und 0·1076 *g* Wasser.
II. 0·2526 *g* Substanz, bei 100 bis 120° etwa 4 Stunden verseift, neutralisieren 18·9 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C........	66·76	—	67·00
H	4·60	—	4·56
CH_3CO ...	—	32·17	32·74

Mit Alkali verseift liefert die Verbindung eine röthliche Lösung, welche an der Luft an Tinction zunimmt und beim Ansäuern einen anscheinend amorphen Körper liefert.

Beim Verseifen mit concentrierter Schwefelsäure in concentrierter Essigsäure erhielten wir eine krystallinische Abscheidung, welche abgesaugt und mit Essigsäure gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse Zahlen lieferte, welche auf ein Additionsproduct von Schwefelsäure und einen Körper von der Zusammensetzung des Brasileïns hindeuten.

I. 0·2529 *g* Substanz geben 0·4654 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.
II. 0·2330 *g* Substanz geben 0·4269 *g* Kohlensäure und 0·0793 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5.H_2SO_4$
C........	50·18	49·96	50·26
H........	3·77	3·78	3·66

Mit Rücksicht auf die Verbindungen von Perkin und Hummel[1] könnte diese Thatsache auffallend erscheinen. Wir haben aber bei einer anderen Gelegenheit durch Behandeln von Brasileïn mit gasförmiger Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol eine in röthlichen Blättern sich ausscheidende Verbindung erhalten, welche ebenfalls der Analyse nach ein Additionsproduct mit Salzsäure sein muss.

0·2806 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, geben 0·6122 *g* Kohlensäure und 0·1080 *g* Wasser.

---

[1] Berl. Ber., *15*, 2343.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5.HCl$
C	59·50	59·90
H	4·27	4·05

In beiden Fällen ist in den Körpern qualitativ Salzsäure, respective Schwefelsäure nachgewiesen worden.

Einen Körper vom Habitus des vorher beschriebenen Triacetylderivates und von derselben Zusammensetzung erhält man auch, wenn man das Chlorhydrat oder das Brasileïn selbst folgendermaßen behandelt: 2·5 *g* Brasileïn werden mit 50 *g* Essigsäure 5 bis 10 Minuten aufgekocht, wobei sich das Brasileïn zwar scheinbar verändert, aber nicht löst. Dann werden 30 *g* Essigsäureanhydrid und 1 *g* Natriumacetat hinzugefügt und nur so lange erwärmt, bis Lösung eintritt. In diesem Momente wird die warme Lösung mit Zinkstaub geschüttelt, dann erwärmt und vom Zinkstaub abgesaugt. Hauptsächlich kommt es darauf an, dass man vor dem Hinzufügen des Zinkstaubes nur möglichst kurz mit Anhydrid kocht. Je gelungener die Operation, desto heller wird die Flüssigkeit und desto krystallinischer wird die Ausscheidung beim Zersetzen mit Wasser.

Bemerkenswert ist, dass bei wiederholten Versuchen in diesen Fällen die Substanz mit einem tieferen Schmelzpunkt beobachtet wurde, als oben für das Acetylderivat angegeben erscheint. Die Substanz wurde bei 170° schwarz und zeigte den Schmelzpunkt um 180° C. (uncorr.). Da beide Schmelzpunkte ziemlich schlecht sind, so wollen wir uns über die Identität beider Verbindungen nicht aussprechen.

β-Trimethylbrasilon.

Durch Oxydation des Acetyltrimethylbrasilins, respective Acetyltetramethylhämatoxylins und nachherige Verseifung des Reactionsproductes hat bekanntlich Herzig[1] die Dehydro-

[1] Monatshefte, *16*, 913.

derivate dargestellt und dadurch den Beweis erbracht, dass sich in dieser Körperclasse vier Wasserstoffatome wegoxydieren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome irgendwie ändern.

Wie aus der citierten Arbeit von Herzig zu ersehen ist, hat derselbe die ursprüngliche Reactionsmasse gar nicht untersucht, sondern direct verseift und so das Trimethyldehydrobrasilin dargestellt. Aus diesem Körper wurde dann erst das Tetramethyldehydro- und Acetyltrimethyldehydrobrasilin gewonnen. Perkin erhielt dann später[1] auf einem anderen Wege, aus dem Trimethylbrasilon, ein Acetylderivat, welches er als wahrscheinlich mit dem Acetyltrimethyldehydrobrasilin von Herzig identisch ansieht.

Es entstand nun die für die Constitution des Brasilins sehr wichtige Frage, ob bei der Oxydation von Herzig die vier Wasserstoffatome in der That aus dem Molecül des unversehrten Acetyltrimethylbrasilins eliminiert werden oder ob nicht vielleicht die Acetylgruppe sich unter Bildung eines brasilonähnlichen Körpers abspaltet. Da Trimethylbrasilon mit Alkali Trimetyldehydrobrasilin liefert, so wäre in letzterem Falle nach der Aufbereitung Herzig's die Bildung der Dehydrokörper ebenso leicht verständlich als bei der früheren Annahme. Die beiden in dem ursprünglichen Reactionsproducte vor dem Verseifen zu erwartenden Verbindungen, Acetyltrimethyldehydrobrasilin, beziehungsweise Trimethylbrasilon, sind bekannt und zeichnen sich auch durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus, so dass die Lösung dieser Frage nicht schwierig schien. Es war dazu nur nothwendig, den Versuch Herzig's zu wiederholen und die beim Eingießen in Wasser sich ausscheidenden Verbindungen direct umzukrystallisieren. Dabei erhielten wir als erste Ausscheidung aus Alkohol einen schwer löslichen, in weißen Nadeln krystallisierenden Körper, der bei der Analyse Zahlen lieferte, welche mit den für das Trimethylbrasilon theoretisch geforderten ganz gut übereinstimmten. Dieser Körper besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter starkem Schäumen ungefähr bei 160° C.;

---

[1] Proceedings Chem. Soc., *15*, 27.



bei sehr langsamem Erhitzen lässt sich aber diese Zersetzung schon um 150° C. genau beobachten. Perkin und Gilbody geben für ihr Trimethylbrasilon den Schmelzpunkt 191° an, schildern es als in strohgelben Nadeln krystallisierend und bemerken außerdem, dass dasselbe bei etwas höherer Temperatur (als der Schmelzpunkt) ein Molecül Wasser verliert.

Bei diesen differenten Eigenschaften konnte man die Möglichkeit einer Isomerie nicht von der Hand weisen, zumal in dieser Gruppe, wie gezeigt werden soll, eine ganze Reihe derartiger, noch nicht aufgeklärter Fälle von Isomerie existieren.

Da seit der vorläufigen Mittheilung in den »Proceedings Chem. Soc.« keine weiteren Angaben vorlagen und dort über die Darstellung des Trimethylbrasilons von Perkin nur gesagt wird, dass »Trimethylbrasilin $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3OH$ bei der Oxydation mit Chromsäure unter gewissen Bedingungen Trimethylbrasilon $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3OH$ gibt«, war ein genauer Vergleich beider Verbindungen nicht gut möglich.

Wir haben zur Aufklärung dieser Thatsache einen anderen Weg eingeschlagen, indem wir das Trimethylbrasilin, in Eisessig gelöst, genau so mit Chromsäure oxydiert haben, wie es seinerzeit Herzig beim Acetyltrimethylbrasilin gethan. Wir haben dabei erwartet, dasselbe Product zu erhalten, wie es oben bereits beschrieben wurde. Dies ist in der That auch der Fall, und wir wollen nun die Eigenschaften und Reactionen dieser Verbindungen genauer angeben.

Die Analyse der aus dem Acetyltrimethylbrasilin erhaltenen Verbindung lieferte folgendes Resultat:

0·3020 *g* im Vacuum getrockneter Substanz liefern 0·7391 *g* Kohlensäure und 0·1396 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$
C	66·74	66·66
H	5·13	5·26

Es mögen nun die Analysen der aus dem Trimethylbrasilin erhaltenen Verbindung folgen:

I. 0·2771 *g* Substanz geben 0·6748 *g* Kohlensäure und 0·1289 *g* Wasser.
II. 0·2996 *g* Substanz geben 0·7296 *g* Kohlensäure und 0·1423 *g* Wasser.
III. 0·2071 *g* Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4350 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3OH$
	I	II	III	
C	66·41	66·41	—	66·66
H	5·16	5·27	—	5·26
OCH_3	—	—	27·70	27·19

In Bezug auf die von Perkin erwähnte strohgelbe Farbe der Nadeln möchten wir bemerken, dass unsere Verbindung sich in der Regel direct aus der Lösung in Eisessig rein weiß abscheidet. Nur in einem Falle hat das Product noch einen Stich ins Gelbliche besessen, der aber beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol wieder verschwand.

Wir wollen bis auf weiteres unseren Körper mit β-Trimethylbrasilon bezeichnen.

Die Verbindung ist in der Kälte in Alkali unlöslich, wie ein Versuch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn beweist.

0·2544 *g* Substanz, in 500 *cm*³ Alkohol in der Kälte gelöst, verbrauchen 1·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge, während 500 *cm*³ desselben Alkohols 1·1 *cm*³ neutralisierten.

In der Wärme verhält sich das β-Trimethylbrasilon wesentlich anders.

I. 0·2432 *g* Substanz, mit wenig Alkohol angerührt, verbrauchen 7·0 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge.
II. 0·2255 *g* Substanz, mit wenig Alkohol angerührt, verbrauchen 6·5 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 KOH
	I	II	
KOH	16·11	16·14	16·37

Säuert man die alkoholische Lösung an, so fällt ein Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 193 bis 195° C.

(uncorr.) schmilzt und beim Acetylieren mit Anhydrid und Natriumacetat das von Herzig bereits beschriebene Acetyltrimethyldehydrobrasilin liefert (Schmelzpunkt 174 bis 175°). In dem ursprünglichen Körper lag also wahrscheinlich das Trimethyldehydrobrasilin vor (Perkin und Gilbody Schmelzpunkt 198°).

Erhitzt man das β-Trimethylbrasilon direct, so beginnt es bei 150° unter Aufschäumen zu schmelzen, bei 160° ist es vollkommen geschmolzen und bei 160 bis 170° wird es neuerlich ganz fest, wobei die Gasentwickelung vollkommen aufhört. Die festgewordene Masse schmilzt dann bei 196 bis 198° C. (uncorr.) (Trimethyldehydrobrasilin). Das Verhalten stimmt also mit demjenigen des Trimethylbrasilons von Perkin und Gilbody bis auf die Zersetzungstemperatur vollkommen überein.

Ebenso ähnlich verhält sich das β-Trimethylbrasilon beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es resultiert in nahezu quantitativer Ausbeute das bereits oft erwähnte Acetyltrimethyldehydrobrasilin vom Schmelzpunkte 174 bis 176° C. (uncorr.).

0·2610 *g* Substanz, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, geben 0·6571 *g* Kohlensäure und 0·1176 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6$
C	68·66	68·85
H	5·00	4·92

Wir haben die Acetylierung auch ohne Zusatz von Natriumacetat versucht und konnten uns durch den Schmelzpunkt und Analyse überzeugen, dass bei kurzem Erhitzen (2 Stunden) ein Gemisch von β-Trimethylbrasilon und Acetyltrimethyldehydrobrasilin auftritt. Bei sechsstündigem Kochen erhält man reines Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Eine Acetylierung des unveränderten β-Trimethylbrasilons war also bisher nicht durchführbar.

Mit Zinkstaub und Eisessig lässt sich das β-Trimethylbrasilon reducieren unter Bildung eines amorphen, in Alkali

unlöslichen Körpers. Eine amorphe Verbindung entsteht auch beim Reducieren und nachherigem Acetylieren.

Isomere Dehydroderivate des Brasilins.

Schon bei der ersten Darstellung der Dehydroderivate des Hämatoxylins und Brasilins hat Herzig[1] Anzeichen für die Existenz isomerer Verbindungen beobachtet. Das Studium dieser Isomeren wurde nicht weiter verfolgt, weil diese complicierten Relationen, wenn überhaupt, so doch jedenfalls erst dann Wichtigkeit erlangen können, wenn es sich bei der Aufklärung der Constitution des Brasilins und Hämatoxylins nur mehr um die letzten Detailfragen handeln wird. Wir sind nun diesem Endziele allerdings näher gerückt, aber es ist noch immer nicht erreicht. Trotzdem können wir uns nicht versagen, die in Bezug auf Isomerie gemachten Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen. Sie sind das Resultat von Versuchen, die von anderen Gesichtspunkten aus angestellt wurden.

Vertheilt man β-Trimethylbrasilon in Alkohol und fügt concentrierte Schwefelsäure bis zur vollkommenen Lösung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Derselbe liefert beim Acetylieren eine in Alkohol schwer lösliche Verbindung vom constanten Schmelzpunkt 183 bis 185° C. (uncorr.), welche nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse die für das Acetyltrimethyldehydrobrasilin theoretisch geforderten Zahlen liefert.

I. 0·2589 *g* Substanz geben 0·6526 *g* Kohlensäure und 0·1230 *g* Wasser.
II. 0·2992 *g* Substanz geben 0·7525 *g* Kohlensäure und 0·1375 *g* Wasser.
III. 0·2512 *g* Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4860 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$
	I	II	III	
C	68·74	68·59	—	68·85
H	5·27	5·10	—	4·92
OCH_3	—	—	25·59	25·40

[1] L. c.

Da der Schmelzpunkt des früher beschriebenen Acetyltrimethyldehydrobrasilins wiederholt constant bei 174 bis 176° lag, so muss wohl ein isomerer Körper vorliegen. Übrigens wurde auch der Mischschmelzpunkt bestimmt und bei 152 bis 162° gefunden. Wir wollen bis auf weiteres diese Verbindung als β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin bezeichnen, während die früher von Herzig beschriebene (174 bis 176°) als α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin benannt werden möge.

Das β-Acetylproduct wurde mit Kali und Jodmethyl in das β-Tetramethyldehydrobrasilin umgewandelt und so eine Substanz erhalten, welche in Alkohol schwer löslich war und aus demselben sich mit dem constanten Schmelzpunkt 156 bis 159° C. (uncorr.) ausschied. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2284 *g* Substanz geben 0·5965 *g* Kohlensäure und 0·1071 *g* Wasser.
II. 0·2167 *g* Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·5994 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$
	I	II	
C	71·22	—	71·00
H	5·21	—	5·32
OCH_3	—	36·59	36·68

Beim Tetramethylkörper lag kein Vergleichsobject aus der α-Reihe vor, insofern als Herzig beim Tetramethyldehydrobrasilin keine Verbindung von constantem Schmelzpunkte erhalten konnte. Dies war ja mit ein Grund, um die Existenz isomerer Verbindungen zu vermuthen. Wir haben nun jetzt das gewöhnliche α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin mit Kali und Jodmethyl behandelt und dabei eine Substanz (α-Tetramethyldehydrobrasilin) erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt bei 163 bis 165° C. (uncorr.) zeigte. Die Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0·1798 g Substanz lieferten 0·4992 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$
OCH_3	36·72	36·68

α-Tetramethyldehydrobrasilin (163 bis 165°) und β-Tetramethyldehydrobrasilin (156 bis 159°) gemischt zeigten den Schmelzpunkt 125 bis 145°.

Beide isomeren Dehydroverbindungen liefern entmethoxyliert krystallinische Verbindungen, deren Studium wir uns vorbehalten.

Obwohl wir aus der alkalischen Lösung des β-Trimethylbrasilons gewöhnliches α-Trimethyldehydrobrasilin erhalten haben, war doch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass das β-Trimethylbrasilon in alkalischer Lösung in einer anderen Form existiert als in der des Salzes des α-Trimethyldehydrobrasilins. Wir dachten speciell an eine lactonartige Bindung im Brasilon, welche in alkalischer Lösung nicht existieren würde, und haben infolge dessen den Versuch gemacht, die alkalische Lösung des β-Trimethylbrasilons direct weiter zu methylieren.

Mit dem gleichen Gewichte Ätzkali und der entsprechenden Menge Jodmethyl behandelt liefert das β-Trimethylbrasilon eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung vom Habitus des gewöhnlichen Tetramethyldehydrobrasilins, welche constant bei 163 bis 165° C. (uncorr.) schmilzt. In den Laugen lässt sich durch fractioniertes Umkrystallisieren eine Substanz nachweisen, die constant bei 130 bis 135° C. (uncorr.) schmilzt und deren Zusammensetzung ebenfalls auf die Formel eines Tetramethyldehydrobrasilins hinweist. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2627 g Substanz geben 0·6828 g Kohlensäure und 0·1288 g Wasser.
II. 0·2537 g Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·6986 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{6}O(OCH_{3})_{4}$
	I	II	
C	70·88	—	71·00
H	5·44	—	5·32
OCH_3.....	—	36·37	36·68

Wir müssen bis auf weiteres diesen Körper als verschieden von den bisher betrachteten Verbindungen gleicher Zusammensetzung ansehen und wollen ihn vorläufig mit γ-Tetramethyldehydrobrasilin bezeichnen.

So sehr ein positives Resultat für die Lactonbindung im β-Trimethylbrasilon sprechen würde, so wenig ist das erhaltene negative Ergebnis für das Gegentheil beweisend.

Elektrochemische Studien am Acetylen.

I. Mittheilung:

Kathodische Depolarisation

von

Dr. **Jean Billitzer.**

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1901.)

Einleitung.

Sehr alt und sehr zahlreich sind die Versuche, welche darauf hinzielen, chemische Radicale durch Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen etc., die auf elektrochemischem Wege dargestellt werden, zu ersetzen oder in andere Radicale überzuführen. Weniger untersucht wurde die Fähigkeit ungesättigter Körper, elektrochemische Radicale zu addieren; und um einen solchen Fall eingehender zu studieren, wurde das Acetylen, welches als Typus eines ungesättigten Körpers dienen kann und das, wie Berthelot's grundlegende Arbeiten gezeigt haben, einen Weg eröffnet, zu den verschiedensten organischen Körpern zu gelangen, zur Untersuchung herangezogen, da es vermöge seiner Reactionsfähigkeit und seiner nicht unerheblichen Löslichkeit in Wasser und in wässerigen Lösungen der elektrolytischen Einwirkung verschiedener Agentien leicht zugänglich gemacht werden kann. Und es bietet das Studium derartiger Processe noch den weiteren Vortheil, uns Aufschluss über die freie Energie der betreffenden Kohlenstoffradicale zu geben, und einen Weg zur Darstellung bestimmter Producte in quantitativer Stromausbeute zu eröffnen.

Um die Verhältnisse kennen zu lernen, unter welchen letzteres zu erwarten ist, bediente ich mich der Methode der Bestimmung der Zersetzungsspannungen, die von Leblanc[1] angegeben, von Nernst[2] und seinen Schülern weiter ausgearbeitet worden ist und die bekanntlich auf der Thatsache fußt, dass jedem Ion eine bestimmte charakteristische Entladungsspannung zukommt, unterhalb welcher es sich nicht abscheiden kann. Beginnt man also die Elektrolyse mit niederem Potentiale und steigert dasselbe allmählich, so werden sich unterhalb der Zersetzungsspannung keine Ionen abscheiden können; die Stromleitung kann höchstens durch den Reststrom erfolgen und nimmt die ihm entsprechenden minimalen Werte an. Ist aber der Zersetzungspunkt erreicht, so können sich die Ionen entladen, und die Stromintensität beginnt rasch mit dem Potentiale zu steigen.

Versinnlicht man sich diesen Vorgang durch eine graphische Darstellung, indem man etwa das Potential auf die Abscissenaxe, die zugehörigen Stromstärken auf die Ordinatenaxe aufträgt, so erhält man eine Curve, die bis zum Zersetzungspunkte ganz langsam ansteigt, dann aber eine mehr oder minder scharfe Richtungsänderung aufweist (vgl. Fig. 2, Curve 1).

Diese für jedes Ion charakteristische Curve gewinnt aber eine andere Gestalt, wenn in der Lösung ein Stoff vorhanden ist, mit welchem das Ion eine primäre Reaction zu liefern vermag. Ist nämlich die Arbeit, welche zur Herbeiführung dieser Reaction geleistet werden muss, geringer als die, welche zur freien Abscheidung des Ions verbraucht wird, mit anderen Worten: bedarf es eines geringeren Druckes, um das Ion seiner Verbindung zuzuführen, als um es frei abzuscheiden, so wird es schon bei niedererem Potentiale von dem »Depolarisator« aufgenommen, der Strom beginnt bei geringeren Spannungen durch die Zelle zu fließen und die Curve weist schon unterhalb des Zersetzungspunktes eine Richtungsänderung auf.

Umgekehrt kann man wieder aus dem Auftreten einer derartigen »Depolarisation« mit Sicherheit auf den Eintritt einer

[1] Z. phys. chem., *8*, 299, 1891; *12*, 333 1892.

[2] Ber., *30*, 1547, 1897.



primären Reaction zwischen Ion und Depolarisator schließen und wird gleichzeitig in den Stand gesetzt, die Anzahl der entstehenden Reactionsproducte anzugeben, indem aus analogen Gründen für jeden einzelnen Körper, welcher bei der Elektrolyse gebildet wird, eine Discontinuität[1] der Stromcurve zu beobachten sein muss. Gleichzeitig eröffnet sich uns die Kenntnis der Bedingungen, unter welchen sich die gewünschte Reaction quantitativ abspielt.

Leitet man nämlich die Elektrolyse bei einem Potentiale ein, welches oberhalb des ersten, unterhalb des zweiten Knickpunktes liegt, so kann der Strom in der Zelle naturgemäß nur durch die Abspielung der Reaction, welche dem ersten Stromsprunge entspricht, geleitet werden und es wird ein einziges Product in quantitativer Stromausbeute erhalten; bei höherer Spannung aber wird meist ein Gemisch verschiedener Substanzen, deren Mengenverhältnisse in jedem speciellen Falle verschieden sein werden, resultieren.

Zu diesen Vortheilen vor den rein chemischen Methoden gesellt sich aber ein Nachtheil. Arbeitet man nämlich bei so niederen Potentialen, so lässt sich die Stromdichte nicht über ein bestimmtes Maximum steigern; die Reaction verläuft quantitativ, schreitet aber sehr langsam vor.

Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Entladungspotentiale bediente ich mich einer Versuchsanordnung, die im Wesen schon von Dony-Hénault[2] beschrieben wurde, aber einige bequeme Abänderungen zeigt.

Der Strom, welcher die Zelle passiert, wird der Stromquelle I (als welche ein Bleiaccumulator verwendet wurde) mit Hilfe einer Brücke aus Widerstandsdraht (als welche die handliche Brückenwalze benützt wurde) regulierbar entnommen, zur Elektrode *A* (aus Platinblech) geführt und von der Messelektrode *B* (Spitze aus Platin, respective anderen

[1] Des knapperen Ausdruckes wegen wird immer von einer Discontinuität oder einem Knicke etc. die Rede sein, doch sind die Curven thatsächlich continuierlich, und ein scharfer Knick ist nur die Folge einer Extrapolation.

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, *6*, 533.

Metallen) durch ein Galvanometer (im Nebenschlusse) *G*, dessen Empfindlichkeit durch Änderung des Widerstandes *W* reguliert wurde, zurückgeleitet.

Als Galvanometer bediente ich mich eines Desprez-d'Arsonval von der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-8}$; die Ablesung geschah durch Fernrohr und Scala.

Das Potential der Messelektrode wurde in den meisten Fällen gegen eine Wasserstoffelektrode *C*, welche in die gleiche Lösung tauchte und von einem langsamen Wasserstoff-

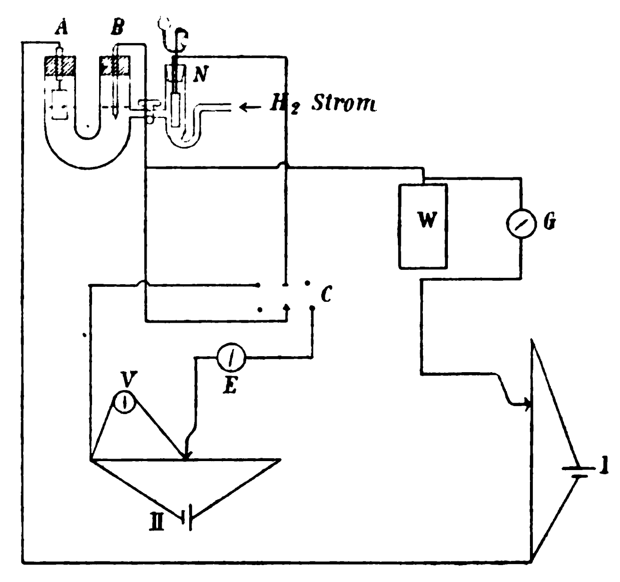


Fig. 1.

I und II Accumulatoren.
A Elektrode.
B Messelektrode.
N Normalelektrode.
C Commutator.
E Nullinstrument.
V Präcisions-Voltmeter.
G Galvanometer.
W regulierbarer Widerstand.

strome bespült wurde, gemessen, seltener gebrauchte ich die Calomel-Elektrode. Die Bestimmung geschah nach der Compensationsmethode, indem die Leitung von *N* durch den Commutator *C* zum Nullinstrumente *E* (ein Millivoltmeter), von da zur Brücke und nach *B* zurückgeleitet wurde. Wenn *E* auf Null

einspielt, gibt das Präcisionsvoltmeter *V* die Spannung zwischen *B* und *C* direct an.

Bei jeder Messung wurden zuerst die Zersetzungspunkte des Lösungsmittels bestimmt, sodann Acetylen bei *B* eingeleitet und die Bestimmung wiederholt.

Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid und Wasser hergestellt und sorgfältig durch eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in verdünnter Schwefelsäure und durch NaOH gewaschen.

Kathodische Depolarisation des Acetylens an platinierten Platinelektroden.

A. In Alkalien.

In alkalischer oder ammoniakalischer Lösung verhält sich Acetylen an der Kathode indifferent gegen Elektroden von blankem Platin und Nickel, führt aber bei der Verwendung platinierter Platinelektroden eine sehr deutliche Depolarisation herbei, welche dieselben Knickpunkte aufweist, gleichgiltig, ob NH_4OH, NaOH oder KOH als Elektrolyt dient.

Beispielsweise sei hier für jedes dieser Lösungsmittel je eine von vielen Messungsreihen angeführt. Unter Colonne I sind die Potentialdifferenzen gegen eine Wasserstoffelektrode, welche in die gleiche Lösung tauchte, unter Colonne II die Stromstärken in Scalentheilen des Galvanometerausschlages angegeben.

Bei der Ausführung der Messungen erwies es sich als angezeigt, den Hahn zwischen *B* und *C* (der Messungs- und Wasserstoffelektrode) geschlossen zu halten; die geringe Leitung durch die Feuchtigkeitsfäden genügte vollkommen, und es ließ sich eine Beeinflussung des Potentials der Wasserstoffelektrode auf diese Weise sicher vermeiden. Die hiedurch verursachte Änderung des Widerstandes zwischen *B* und *C* bleibt wesenlos, da die Spannung mit Hilfe der Compensationsmethode im stromlosen Zustande gemessen wird.

Tabelle I.

C_2H_2 in KOH (hiezu Fig. 2).

	I E	II J
+ gegen die H_2-Elektrode	0·85	0·9
	0·8	1·0
	....	....
	0·68	4·1
	0·6	7·9
	0·53	11
	0·45	15
	0·37	19
	0·28	23·4
	0·18	28·8
	....	....
	0·13	32
	0·1	37
	0·06	42·2
	0·01	48
—	0·02	53
	....	....
	0·05	65
	0·06	80

An den punktierten Stellen weist die Zunahme der Stromstärke einen Sprung auf.

Zur Vermeidung zu großer Galvanometerausschläge wurde bisweilen in einer Messungsreihe die Empfindlichkeit des Galvanometers geändert, die Stromintensität für zwei bekannte Punkte mit geänderter Empfindlichkeit nachgemessen und die höheren Zahlen danach berechnet. Oder es wurde auch häufig von einem bestimmten Potentiale ab der Maßstab von J geändert und diese Änderung bei der graphischen Darstellung berücksichtigt.

Tabelle II.

C_2H_2 in NaOH.

	I E	II J
+ gegen die H_2-Elektrode	0·9	0·8
	0·8	1·0
	0·74	1·2
	0·7	4·0
	0·6	10·3
	0·48	16·0
	0·35	25·2
	0·22	32·8
	0·2	34·0
	0·16	36·2
	0·12	42·9
	0·1	47
	0·02	62
	0·0	66
—	0·01	68
	0·02	74
	0·03	80

Tabelle III.

C_2H_2 in NH_3 (1 normal).

I E	II J
0·8	0·04
0·75	0·05
0·7	1·2
0·6	2·3
0·5	4·0
0·35	6·0
0·23	7·2
0·15	8·0
0·09	11·5
0·0	17·0

Zeichnet man die angeführten Zahlen graphisch in der Weise auf, dass die Spannungen auf der Abscisse (in Volts), die Stromintensitäten auf der Ordinate (in Scalentheilen des Galvanometerausschlages) aufgetragen werden, so erhält man Curven, die vollständig gleich laufen, übereinstimmende Knickpunkte bei 0·75, 0·15 und —0·01 bis —0·04 aufweisen und sich nur durch verschiedene Neigung der Äste voneinander unterscheiden; es braucht daher nur eine angeführt zu werden.

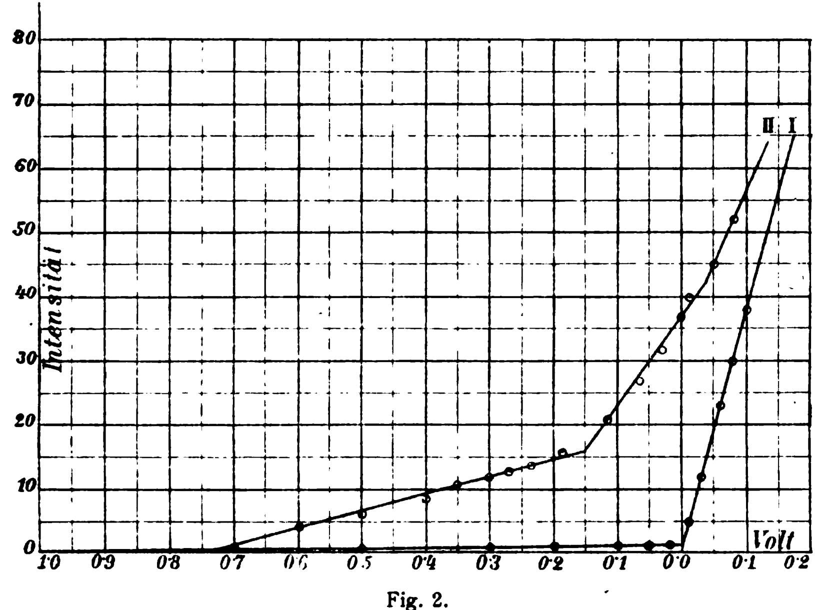


Fig. 2.

I. KOH
II. $KOH + C_2H_2$ } Elektrode: platinierte Platinspitze.

B. In Säuren.

Untersucht man das kathodische Verhalten des Acetylens in Säuren unter Anwendung einer platinierten Platinspitze, so findet man hier dieselben Verhältnisse wieder. Tabelle IV, in welcher beispielsweise die Beobachtungen in 1 normale Schwefelsäurelösung zusammengefasst sind, gibt davon ein Bild.

Tabelle IV.

C_2H_2 in SH_2O_4.

E	*J*
0·9	0·05
0·8	0·05
. . . .	. . . .
3·7	1·0

E	J
0·6	4·1
0·5	6·5
0·4	9·0
0·35	10·8
0·3	12·2
0·27	12·9
0·23	14·0
0·18	15·5
....	....
0·12	20·5
0·07	27
0·03	32
0·0	37
—0·02	40
—0·05	44·5
—0·08	52

Unstetigkeit tritt an den punktierten Stellen auf; die der Tabelle entsprechende Curve entspricht vollkommen der Fig. 2 (S. 1229). Die Producte sind wie dort Äthylen, Äthan, endlich Wasserstoff.

Discussion der Curve.

Die Wasserstoffelektrode fungiert als Lösungselektrode, wie es die Theorie verlangt, denn es ist ja der Druck der positiven Ionen an derselben höher als im depolarisierenden Medium, ihr Potential muss daher gegen die Messelektrode negative Werte annehmen.

In den Tabellen und der Figur sind der Einfachheit halber nur die Potentialdifferenzen zwischen Mess- und Wasserstoffelektrode angegeben; will man das Potential der Messelektrode berechnen, so ist noch zu berücksichtigen, dass die Wasserstoffelektrode in Normal-Alkali das Potential —0·8 Volt annimmt, welcher Wert also noch zu subtrahieren ist.

Den drei Knicken entsprechend müssen wir das Auftreten dreier verschiedener Körper bei der Elektrolyse erwarten, und es erschien von vornherein wahrscheinlich, dass dem ersten Knickpunkte die Bildung des Äthylens, dem zweiten die des Äthans, dem dritten endlich die Entwickelung freien Wasserstoffes entspräche. Diese Vermuthung wurde durch die Analyse vollkommen bestätigt. Arbeiten wir also innerhalb des Intervalles zwischen den zwei ersten Knickpunkten (d. h. zwischen 0·75 und 0·15 Volt), so ist die Bildung des Äthans und das Auftreten freien Wasserstoffes ausgeschlossen; zwischen dem zweiten und dritten Knickpunkte (also zwischen +0·15 und —0·05 Volt) erhalten wir ein Gemisch der zwei ersten Producte (Äthylen und Äthan), bei noch höherem Potentiale ein Gemisch derselben mit freiem Wasserstoff.

Die quantitative Zusammensetzung der Reactionsproducte hängt in erster Linie von der Bildungsgeschwindigkeit derselben ab, für die uns die Neigung der Curve, beziehungsweise das Verhältnis der Zunahme der Neigung nach dem Knicke zu ihrer ursprünglichen Neigung ein ungefähres Maß an die Hand gibt. Der stromleitende Vorgang besteht ja darin, dass die positiven Ionen bei ihrer Verbindung mit dem Depolarisator von dem elektrischen in den unelektrischen Zustand übergehen. Je begieriger der Depolarisator dieselben aufnimmt, d. h. je größer die Reactionsgeschwindigkeit bei der Reduction ist, umso größer wird die Zahl der aufgenommenen H-Ionen sein, umso schneller wird diese Zahl und also die Stromintensität mit dem Potentiale zunehmen. Und es ist vielleicht damit ein Weg gegeben, bei wechselnder Concentration des Depolarisators, die Reactionsgeschwindigkeit und die Ordnung der Reaction auf einfache Weise zu ermitteln. Über diesbetreffende Messungen wird anderenorts näher berichtet werden.

In zweiter Linie hängt das Verhältnis der gebildeten Producte von der Wahl des Potentials ab, welches festgehalten wird, indem die Erhöhung desselben die Bildung der höher auftretenden Producte begünstigt.

Vergleichen wir die Zahlen für die kathodische Depolarisation von Äthylen und Acetylen: 0·15 und 0·75, so finden wir die viel größere Additionsfähigkeit des letzteren in der viel

größeren freien Energie des Systems Acetylen—Wasserstoff gegenüber dem System Äthylen—Wasserstoff ausgedrückt. Betrachtet man das Verhältnis der Gesammtenergie dieser Systeme und benützt hiezu die von Thomson angegebenen Zahlen,[1] so erhält man für:

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 + 41 \cdot 0 \text{ Cal.}$$
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 35 \cdot 5 \text{ Cal.}$$

Die Reihenfolge der Größen für Gesammt- und freie Energie ist dieselbe, das Verhältnis aber verschieden; daraus folgt eine Verschiedenheit der Temperaturcoefficienten, welche eine Näherung der zwei Knickpunkte zueinander (nach links) mit ansteigender Temperatur bedingt; bei einer bestimmten (allerdings sehr hohen) Temperatur müssen beide in einen einzigen übergehen. Bei noch höherer Temperatur ist ihre Reihenfolge verkehrt, d. h. Äthylen zerfällt unter Bildung von Acetylen und Wasserstoff.

Quantitative Bestimmungen.

Besitzen die besprochenen Knickpunkte aber thatsächlich die ihnen zugeschriebene Bedeutung, so muss es gelingen, innerhalb der betreffenden Potentialgrenzen Acetylen mit quantitativer Stromausbeute in Äthylen, beziehungsweise in ein Gemisch von Äthylen und Äthan, endlich von Äthylen, Äthan und Wasserstoff überzuführen.

Die Erfüllung dieser Consequenz ist leicht experimentell zu prüfen, und es wurde zu diesem Zwecke ein Silbervoltameter in den Stromkreis der elektrolytischen Zelle eingeführt, die Menge des theoretisch abgeschiedenen Wasserstoffes aus dem Gewichte des abgeschiedenen Silbers berechnet, die gewonnenen Gase der quantitativen Analyse unterworfen.

Um ein constantes Potential bei der Elektrolyse zu erreichen, wurde die Göttinger Straßenleitung von 220 Volt als Stromquelle benützt, welcher durch Einschaltung einer Reihe von Glühlampen die gewünschte Spannung entnommen wurde. Das Potential wurde stets gegen eine dritte Elektrode gemessen;

---

[1] Ostwald, Lehrbuch, II, 1, 374 ff.

als Kathode statt der Spitze aus platiniertem Platin natürlich eine Platte aus dem gleichen Materiale verwendet.

Die gewonnenen Gase wurden erst mittels $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lösung vom beigemengten Acetylen vollständig befreit, dann wurde das Äthylen durch Absorption über rauchender Schwefelsäure bestimmt, das verbleibende Gasgemenge mit überschüssigem Sauerstoff vermischt und in der Explosionspipette verbrannt; die hiebei gebildete Kohlensäure wurde durch Absorption über KOH, das gebildete Wasser aus den Volumdifferenzen berechnet, womit die nöthigen Daten zur Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung des Gasgemisches an C_2H_4, C_2H_6 und H_2 gegeben waren.

Von den zahlreich ausgeführten Bestimmungen seien hier je ein Beispiel für die drei charakteristischen Fälle angeführt.

Lösung: 1normales NH_4OH.

Elektrode: Platiniertes Platinblech.

I. Potential —0·3 gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung.

Abgeschiedenes Silber .... 0·2143 *g*,
entsprechend .... 0·0019855 *g* Wasserstoff
oder ....22·09 *cm*³ gebildeten Äthylens.

Gefunden:	21·95 *cm*³	Äthylen,
	0	Äthan,
	0	Wasserstoff,

entsprechend einer Stromausbeute von 99·3% an Äthylen.

Bei der Bestimmung der Ausbeute muss das Volumen des in Lösung gegangenen Äthylens wegen dessen nicht unerheblichen Löslichkeit in Rechnung gezogen werden; da sich das Äthylen infolge der äußerst geringen Stromdichte sehr langsam bildet und lange in Berührung mit der Lösung bleibt, ist diese stets als gesättigt zu betrachten, wovon man sich durch Verwendung sehr verschieden großer Flüssigkeitsvolumina leicht überzeugt; als eine an Äthylen gesättigte Flüssigkeit in Anwendung gebracht wurde, war die Ausbeute an freiem Äthylengas quantitativ.

II. Potential —0·1 gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung.

Abgeschiedenes Silber	0·2982 *g*	
entsprechend	0·002763 *g*	Wasserstoff.
oder	30·74 *cm*³	

Gefunden:	Äthylen	12·0
	Äthan	9·2
	Wasserstoff	—

entsprechend einem Volum von 30·4 Wasserstoff und einer Stromausbeute von 98·9%,

und zwar an:

Äthylen	39·0%
Äthan	59·9%
Wasserstoff	0

Für die gelösten Gase gelten hier natürlich die gleichen Betrachtungen.

III. Potential 1 Volt.

Abgeschiedenes Silber	0·8086 *g*,	
entsprechend	0·007492 *g*	Wasserstoff.
	83·35 *cm*³	

Gefunden: Äthylen	9·2 *cm*³,	entsprechend	9·2 H_2,
Äthan	9·6 *cm*³	»	19·2
Wasserstoff.......	53·8 *cm*³	»	53·8

Entsprechend Wasserstoff .....82·2 *cm*³
und einer Stromausbeute von ...98·6%,

und zwar an:

Äthylen	10·8%
Äthan	22·5%
Wasserstoff	63 %

Verwendung anderer Elektroden.

In den bisher besprochenen Fällen hatten wir immer platiniertes Platin als Kathodenmetall benützt. Ersetzt man

Tabelle V.

1normale Schwefelsäure, blanke Platinelektroden.

E	*J* in reiner Schwefelsäure	*J* nach dem Durchleiten von Acetylen
0·18	1	1
0·1	1·5	1·5
0·02	1·8	1·8
0·01	20	—
0·018	50	4
0·025	70	—
0·03	—	6
0·045	—	9
0·06	—	15
0·07	—	21
0·08	—	30

dies durch blankes Platin oder andere Metalle, so gewinnen die Erscheinungen eine ganz andere Gestalt.

Arbeitet man z. B. mit blankem Platin, so übt das Acetylen bei dem Durchleiten keine Depolarisation aus; vielmehr zeigt es sich, dass die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes erhöht wird, wofür Tabelle V und Figur 3 ein Bild geben.

Statt einer Erniedrigung des Zersetzungspunktes, wie sie einer Depolarisation entspräche, oder einer Constanz derselben, falls keine oder eine secundäre Reaction sich abspielt, sehen wir eine Erhöhung des Entladungspotentials eintreten.

Da sämmtliche chemische Vorgänge, die wir kennen, zu anderen Erscheinungen führen, müssen wir andere als chemische Processe zur Erklärung dieses überraschenden Verhaltens herbeiziehen.

So wissen wir, dass eine Erhöhung des Entladungspotentials durch Verminderung der Ionenconcentration hervorgerufen werden kann. In der Lösung könnte eine solche Concentrationsverminderung erfolgen, wenn das Acetylen mit Wasserstoffionen in Reaction träte. Wir haben gesehen, dass dies nicht der Fall sein kann, wohl aber kann eine Verminderung der Ionenconcentration erfolgen, wenn das Acetylen die Beladung der Elektrode mit Wasserstoffionen hindert. Ist aber die Ionenconcentration in der Elektrode geringer

geworden, so wird ein höheres Potential beansprucht, um den Partialdruck des Wasserstoffes auf eine Atmosphäre zu heben, die Entladungsspannung steigt also an.

Da sich platiniertes Platin vom blanken nur durch größere Oberfläche unterscheidet, muss dieselbe Erscheinung auch bei diesem auftreten, und wir haben thatsächlich gesehen, dass auch an blankem Elektroden eine Erhöhung des Wasserstoffentladungspotentials zu beobachten war, wie aus Fig. 2 ersichtlich.[1]

Nun erscheint es wahrscheinlich, dass auch andere Gase ähnliche Wirkungen ausüben müssen, und es wurde daher zur Verfolgung dieser Erscheinung eine analoge Messungsreihe mit reinem Stickstoffe, einem ganz indifferenten Gase, ausgeführt, deren Resultate aus Tabelle VI und Figur 4 ersichtlich sind. Den verwendeten Stickstoff stellte ich durch mehrmaliges Überleiten eines Gemisches von Luft und Ammoniak über glühendes Kupfer her.

Ganz analog verhielten sich ferner C_2H_4 und CO_2.

Tabelle VI (hiezu Fig. 4).

	E	*J* in Schwefelsäure	*J* in Schwefelsäure + N_2
+	0·15	0·8	0·8
+	0·1	1	1·0
+	0·025	1·2	1·2
—	0·01	18	3
—	0·02	35	5
—	0·03	50	—
—	0·035	—	7·5
—	0·045	—	9·5
—	0·06	—	13
—	0·07	—	17
—	0·08	—	23
—	0·09	—	27
—	0·1	—	34

[1] Diese Analogie des absorbierten Wasserstoffes mit einer Lösung gewinnt noch durch die Beobachtungen von Chappuis, Wied. Ann. 12, 16, Kaiser, ibid., 526 u. a. m., denen zufolge absorbierter Wasserstoff dem Henry'schen Gesetz angenähert zu folgen scheint, an Halt.

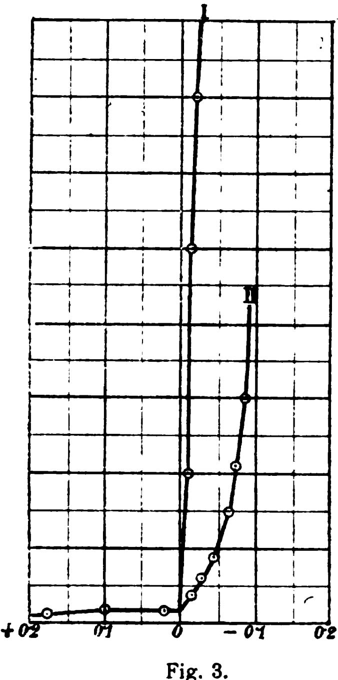


Fig. 3.

I. SH_2O_4 1 normal.
II. $SH_2O_4 + C_2H_2$.
Elektrode: Pt-Spitze.

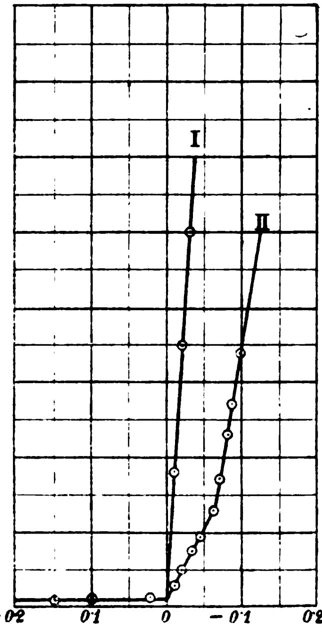


Fig. 4.

I. SH_2O_4 1 normal.
II. $SH_2O_4 + N_2$.
Elektrode: Pt-Spitze.

Die Parallelität der Messungsreihen V und VI, die Analogie der entsprechenden Diagramme ist in die Augen fallend.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob die an Quecksilber auftretende hohe Überspannung des Wasserstoffes, die nach Zehnerpotenzen von Atmosphären zählt, nicht einen Weg eröffnet, auch an glatten Elektroden in Schwefelsäure eine Reduction des Acetylens herbeizuführen.

Eine solche Depolarisation wurde in der That beobachtet. Zum Unterschiede der S. 5 ff. beschriebenen tritt sie aber durchaus nicht so deutlich und regelmäßig auf und weist nur einen Knick auf, der schwierig zu beobachten ist und mehr den Charakter von Stromstößen besitzt.

Dies erklärt sich einfach, wenn wir anticipieren, dass das Product der Reaction Äthylalkohol ist; dass somit das Acetylen nicht unmittelbar an derselben betheiligt ist, sondern, dass der

Umsatz über intermediär (unter Einwirkung der Schwefelsäure) gebildeten Acetaldehyd erfolgt. Es handelt sich natürlich nur um das Auftreten von geringen Spuren Alkohol, doch ist dessen Bildung durch die Jodoformreaction, wie durch die Farbenreaction mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in verdünnter Schwefelsäure sicher nachgewiesen worden. Eine Täuschung zu vermeiden, wurde zur Controle eine gleiche Probe durchaus gleich und gleich lang mit Acetylen ohne Stromdurchleitung behandelt. Während die elektrolytische Lösung nach genügend fortgesetzter Stromdurchleitung einen feinen, aber deutlichen Niederschlag von Jodoform ergab, trat in der Controlprobe ein solcher niemals auf, und es konnte nur ein ganz schwacher Geruch nach Jodoform bemerkt werden.

Dieser chemisch interessante Fall, dass scheinbar direct Alkohol aus Acetylen entsteht und seine Auslegung, findet in der analogen Oxydation des Acetylens zu Essigsäure an blanker Platinanode in schwefelsaurer Lösung eine Stütze,[1] da diese Reaction ebenfalls über intermediär gebildetem Acetaldehyd geht, der also hier, im Entstehungszustande, an der Anode oxydiert, an der Kathode reduciert wird.

Die elektrochemische Reduction des Acetylens zu Äthylen und Äthan gelingt, wie es aus den geschilderten Versuchen erhellt, nur an platinierten Platinelektroden; es erscheint daher wahrscheinlich, dass die Elektrode den Sitz der Reaction bildet, welche sie vermöge ihres erheblichen Lösungsvermögens des Gases oder durch Katalyse begünstigt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Acetylen übt an Kathoden aus platiniertem Platin die Functionen eines Depolarisators aus.

2. Die Producte der Depolarisation sind Äthylen und Äthan.

3. Innerhalb bestimmter Potentialgrenzen gelingt es, Äthylen in qantitativer Ausbeute aus Acetylen zu gewinnen, bei höheren Potentialen entstehen in gleicher Ausbeute Gemische von Äthylen und Äthan, endlich von Äthylen, Äthan und Wasserstoff.

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, VII., 959 ff.

4. An Platin wird durch Einleiten von Acetylen und anderen Gasen eine Erhöhung des Entladungspotentiales von Wasserstoff bewirkt. Es wird versucht, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben.

5. In Schwefelsäure wird Acetylen an Quecksilberkathoden zu geringem Theile in Spuren von Alkohol übergeführt.

Eine nächste Mittheilung wird das Studium der Vorgänge an der Anode zum Gegenstande haben. Dieselben habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. A. Coehn untersucht (Zeitschr. f. Elektrochemie, VII, 959), der meine Aufmerksamkeit zuerst auf das Acetylen gelenkt hat und mich zur Ausführung der vorliegenden Arbeit anregte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, desgleichen Herrn Dr. Rothmund für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und zahlreiche anregende Besprechungen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe **erscheinen** vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

